Synthese tertiärer Pyridylalkine und die Produkte ihrer Umwandlung. Beiträge zur Kenntnis einiger Δ^3-Cyklohexaenderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Wladislaus Sobecki

aus Posen.

Donnerstag, den 11. März 1909, mittags 12 Uhr

im Musiksaal der Universität

Vortrag:

„Entwickelung der Stereochemie"

und

Promotion.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1909

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1909.

Referent: Herr Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Meiner teuren Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Meiner teuren Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in den Sommersemestern 1907/08 und im Wintersemester 1907/08 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer und Chef,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die freundliche Förderung meiner Studien, für sein mir stets in reichem Masse erwiesenes Wohlwollen, für das rege Interesse, das er mir entgegenbrachte und für die mannigfaltige Anregung bei dieser Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Vorliegende Arbeit wurde in den Sommersemestern 1907/08 und im Wintersemester 1907/08 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrer und Chef,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die freundliche Förderung meiner Studien, für sein mir stets in reichem Masse erwiesenes Wohlwollen, für das rege Interesse, das er mir entgegenbrachte und für die mannigfaltige Anregung bei dieser Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Auch meinen übrigen Herren Lehrern, vor allem

Herrn Prof. Dr. A. Kneser

sowie

Herrn Prof. Dr. W. Herz

sei für die mannigfaltigen, wissenschaftlichen Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen hiermit herzlichst gedankt.

Auch meinen übrigen Herren Lehrern, vor allem

Herrn Prof. Dr. A. Kneser

sowie

Herrn Prof. Dr. W. Herz

sei für die mannigfaltigen, wissenschaftlichen Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen bestmöglichst gedankt.

Zur Zeit, als die Chemie der aromatischen Verbindungen ihren gewaltigen Aufschwung nahm unter dem Einflusse der genialen Theorien, welche Kékulé über den Benzolring entwickelte, war man in der Alkoloidchemie soweit gekommen, als dass man erkannt hatte, dass die meisten der bekannten Alkaloide — mit wenigen Ausnahmen — als Endprodukte ihrer Zersetzung teils das von Anderson i. J. 1851 aus dem Dippel-Oel (bone oil) isolierte Pyridin, teils das von Runge 1834 aus dem Steinkohlenteer gewonnene Chinolin lieferten. Sie wurden deshalb als Derivate dieser beiden Basen angesehen, ebenso wie die „aromatischen". Verbindungen als Abkömmlinge des Benzols und Naphtalins betrachtet wurden. —

Körner begründete 1869 eine der Kékuléschen Hypothese vollkommen analoge über die Konstitution des Pyridius; er dachte sich im Benzolkern eine dreiwertige CH-Gruppe durch den trivalenten Stickstoff ersetzt; das Chinolin wäre alsdann das entsprechende Naphtalin. — Damit gewann die Pyridinforschung eine feste theoretische Grundlage und eine systematische Forschung konnte beginnen.

Es vergingen jedoch noch mehrere Jahre, bis dass es gelang, diese Hypothese experimentell einwandsfrei zu beweisen. — Das Jahr 1879 hat wichtige Entdeckungen auf dem Gebiete der Pyridinchemie gebracht. Koenigs[1]) ist es zunächst gelungen, aus dem Allylanilin, durch Oxydation desselben mit Hilfe von Bleioxyd bei erhöhter Temperatur, zum Chinolin zu gelangen. Fast gleichzeitig erhielt Bayer[2]) durch Reduktion der o-Nitrozimmtsäure das Hydrocarbostyril,

[1]) Ber. 12,453
[2]) Ber. 12, 460, 1320.

welches durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoff in Chinolin übergeht. Zu derselben Zeit auch gelang es Hoogewerff und van Dorp[1]) das Chinolin mittelst Kaliumpermanganat zu einer Dicarbonsäure, der Chinolinsäure zu oxydieren, welche bei der Destillation mit Kalk das Pyridin lieferte. Damit war experimentell bewiesen, dass das Chinolin einen Pyridinring enthalte und, wie aus den Arbeiten von Koenigs und Bayer hervorgeht (s. o.) auch einen Benzolring, u. z. so, dass zwei benachbarte Kohlenstoffatome beiden Ringsystemen gemein sind. — Einige Monate später gelang Koenigs[2]) die erste direkte Pyridinsynthese, welche analog seiner Chinolinsynthese ausgeführt wurde aus Aethylallylamin und Bleioxyd. Ausserdem gelang es ihm[3]) das von Wertheim und Rochleder durch Spaltung des Piperins dargestellte Piperidin mittelst Schwefelsäure bei 300° zum Pyridin zu oxydieren. Damit war das Piperidin als das Hexahydroderivat des Piperidins erkannt. 1880 gelang es Skraup[4]) seine „Chinolinsynthese" von überaus allgemeiner Anwendbarkeit auszuführen, mit Hilfe derer es ihm gelungen ist, zuerst einwandsfrei die absolute Ortsbestimmung in der Pyridinreihe vorzunehmen[5]).

Durch die oben erwähnte Arbeit von Koenigs war gezeigt, dass das Piperidin in das Pyridin überführbar sei. Nun fehlte aber noch der umgekehrte Weg, vom Pyridin ausgehend, zu dessen Hexahydroderivat zu gelangen. Dieses Problem löste auch Koenigs[6]) i. J. 1881, indem er Pyridin mit Zinn und Salzsäure behandelte, eine Reaktion, die jedoch wenig glatt verlief. Später gelang es Ladenburg[7]) eine glänzende Methode zu finden, nach der ganz allgemein, sämmtliche Pyridinderivate leicht in die entsprechenden

---

[1]) Ber. 12,747
[2]) Ber. 12,2344
[3]) Ber. 12,2341
[4]) Monatsh. d. Chem. 1,316 2,141
[5]) Monatsh. der Chem. 4,436
[6]) Ber. 14,1856
[7]) Ber. 17,156, 388,513 Ann. 247,1

Piperidinderivate übergehen. — Letzterem Forscher gelang es auch die Konstitution des Piperidins direkt zu beweisen; ausgehend von einem Körper mit offener Kette, dem Pentamenthylendiamin, erhielt er, durch trockne Destillation des Chlorhydrates, das Piperidin. —

Die Menge der dargestellten Piperdinderivate nahm rasch zu. Sie wurden nach den verschiedensten Methoden dargestellt, von denen die Hantschsche Collidinsynthese[1]) hervorgehoben sei. — Weidel, Ladenburg und Roth lehrten viele Pyridinbasen aus dem Knochenöl und aus dem Steinkohlenteeröl in reinem Zustande zu isolieren Ihre Konstitution wurde stets durch Oxydation zu den entsprechenden Carbonsäuren bestimmt.

Die Kenntnis der Pyridinderivate war nun so weit fortgeschritten, als das man mit Erfolg das Studium der Konstitution einiger Alkaloide aufnehmen konnte. — Es war zunächst das Coniin, welches zum Mittelpunkt vieler Untersuchungen wurde. Nachdem Hofmann[2]) die richtige Formel desselben aufgestellt und seine Ueberführbarkeit in das α-Propyl-pyridin bewiesen hatte, unternahm man Versuche zu dessen Synthese. Diese Aufgabe löste in bekannter Weise Ladenburg[3]) i. J 1886. Es war somit die erste Alkaloidsynthese vollständig durchgeführt worden, falls man von den Synthesen rein aliphatischer Alkaloide, des Cholins durch Wurtz und des Betains durch Liebreich in den Jahren 1857 und 1869 absieht.

Es folgten darauf die Synthesen verschiedener Alkaloide: des Trigonellins durch Hantsch und Jahns, des Arekaidins und des Arekolins durch Jahns, des Asparagins durch Piutti, des Piperins durch Ladenburg und Scholz, des Cafeïns durch E. Fischer und Ach, ferner des Atropins durch Willstätter und des Nicotins durch Amé Pictet.

---

[1]) Ann. 215,1.
[2]) Ber. 14, 705
[3]) Ber. 19,439, 2578

Die Kenntnis einer möglichst grossen Anzahl allgemein gültiger Reaktionen ist natürlich stets von hohem Wert sowohl für die Alkaloidchemie als auch zum synthetischen Aufbau verschiedener Körper gewesen. Die Methoden, die es gestatten, vom Pyridin, resp. dessen Homologen ausgehend, die sich ja in grosser Menge in den „Pyridinbasen" des Steinkohlenteers vorfinden und daraus mehr oder minder leicht rein gewonnen werden können, Derivate des Pyridins darzustellen, sind auf folgende beschränkt:

1. Die Alkylatmethode von Ladenburg[1]). Werden Jodalkylate des Pyridins oder dessen Homologe einige Zeit auf etwa 300° erhitzt, so wandert das Alkyl vom Stickstoff in den Kern; dabei entstehen gewöhnlich zwei Produkte, das α-und das γ-Derivat des Pyridins. War die α-Stellung besetzt, (z. B. α-Picolin) so tritt das Alkyl in α′-oder γ-Stellung ein. Diese Reaktion erinnert lebhaft an eine Reaktion von A. W. Hofmann[2]), der bekanntlich mit Hilfe derselben aus Anilin die Homologen desselben zu gewinnen lehrte.

2. Die Kondensationsmethode[3]). Lässt man Aldehyde, sei es aliphatische, sei es aromatische, auf α oder γ alkylierte Pyridine einwirken, so vereinigen sich beide, je nach den Bedingungen, entweder direkt, oder unter Austritt von Wasser, eine Reaktion, die sehr allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist, und die von Ladenburg und seinen Schülern weitgehend studiert worden ist.

3. Engler[4]) hat die Ketonsynthese mit Hilfe der Kalksalzdestillation der Carbonsäuren auf die Pyridincarbonsäuren übertragen. Unterwirft man z. B. ein Gemenge der Calciumsalze der Picolinsäure und der Essigsäure der trocknen Destillation, so erhält man das Pyridylmethylketon.

---

[1]) Ber. 16,1410,2059, Ber. 17,1121 Anm. 247,1.
[2]) Ber. 5,720; 7,526.
[3]) Vgl. Ladenburg, Ber. 19,439,2578, Ber. 22,2583.
[4]) Ber. 24,2525.

4. Die Claisen-Wislicenus Methode der Kondensation von Säureestern unter Zuhilfenahme von Natriumaethylat hat Pinner[1]) in der Pyridinreihe studiert. Lässt man auf die Ester der Monocarbonsäuren Natriumäthylat und Essigester einwirken, so erhält man die entsprechenden Pyridoylessigester, die ähnliche chemische Eigenschaften, wie der Acetessigester, aufweisen.

5. Ein Analogon zur Ladenburg'schen Jodalkylatmethode bildet diejenige von Bernardo Oddo[2]). Lässt man Organomagnesiumverbindungen bei erhöhter Temperatur — in siedendem Xylol — auf Pyridin, resp. Chinolin einwirken, so treten die entsprechenden Alkyle, resp. Aryle in den Pyridinkern ein.

Es war mir nun nicht von geringem Interesse zu untersuchen, wie sich die Pyridincarbonsäureester gegenüber den Organomagnesiumverbindungen verhalten werden. Aus den Arbeiten von F. u. L. Sachs[3]) und von Bernardo Oddo[4]) folgt, dass das Pyridin, sowohl wie das Chinolin Organomagnesiumverbindungen an den Stickstoff addieren, indem sich Additionsprodukte

$$R\,Mg\,Br\,.\,n\,C_5H_5N \text{ resp.}$$
$$R\,Mg\,Br\,.\,n\,C_9H_7N \text{ bilden.}$$

Diese Produkte sind in Aether so gut wie unlöslich. Es erhob sich deshalb die Frage, ob die Bildung dieser Additionsprodukte, die doch aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei den Pyridincarbonsäureestern entstehen würden, die Reaktion der Estergruppe mit den Organomagnesiumverbindungen nicht paralysieren werden. Ferner war nicht ausgeschlossen, dass ein dem Oddo'schen Vorgang[5]) analoger, nämlich ein direkter Eintritt von Alkylen in den Kern die Reaktion komplizieren und dadurch die Isolierung des normalen Reaktionsproduktes sehr erschweren werde!

---

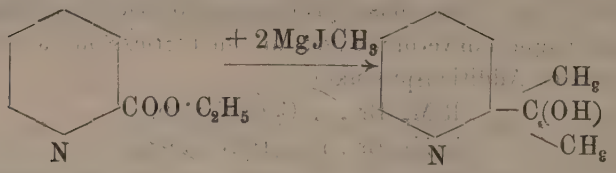
[1]) Ber. 33,1230.
[2]) Chem. Centralbl. 1907, II, 73.
[3]) Ber. 37,3088.
[4]) Chem. Centralbl. 1904, II, 836 1907, I, 1543, 1907, II, 73.
[5]) Chem. Centrbl. 1907, II, 73.

Der Versuch lehrte jedoch, dass die Reaktion sehr glatt verläuft.

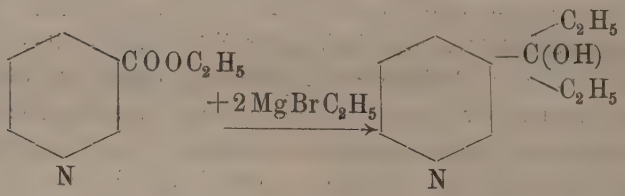
Die Bildung des Additionsproduktes findet freilich statt, u. z. mit grosser Wärmeentwickelung; aber dieses Additionsprodukt reagiert leicht mit dem im Ueberschuss vorhandenen — es wurden wenigstens 3 Mol. Magnesiumverbindung auf 1 Mol. Ester angewendet — Grignard'schen Reagens. Die Bildung von Nebenprodukten ist auch unwesentlich; die Ausbeute betrug bis zu 90% der Theorie.

Es wurden zwei Reaktionen untersucht: diejenige zwischen Pikolinsäureäthylester und Magnesiumjodmethyl einerseits und diejenige zwischen Nicotinsäureäthylester und Magnesiumäthylbromid andrerseits. In beiden Fällen erhält man die normalen Reaktionsprodukte: das Dimethyl-α-Pyridylalkin (Dimethyl-α-Pyridyl-carbinol) und das Diäthyl-β-pyridyl-alkin (Diäthyl-β-pyridyl-carbinol.)

a)



b)



Man hätte übrigens auch noch erwarten können, dass wenigsten zum Teil die gebildeten Alkine unter dem Einfluss der überschüssigen Organomagnesiumverbindung Wasser verlieren würden, wie dieses vielfach bei der Synthese anderer tertiärer Alkohole beobachtet worden ist[1]), um in unge-

[1]) Béchal, Compt. rend. 132,480, C. Hell: Ber. 37,225,230, 453,1429,4188.

sättigte sauerstofffreie Pyridinbasen überzugehen. Die Bildung der letzteren konnte ich jedoch nicht beobachten. —

Man kann also mittelst der Grignardschen Reaktion von den Pyridincarbonsäuren ausgehend zu tertiären Alkinen gelangen, und zwar ist dabei die Stellung des Carboxyls im Kern gleichgiltig; man kann ebensoleicht zu β-Homologen gelangen, wie zu den anderen, was sich bekanntlich mit Hilfe der Jodalkylmethode und der Kondensationsmethode nicht erreichen lässt.

Die hier behandelte Reaktion erlaubt es, zu Pyridinderivaten mit verzweigter Seitenkette zu gelangen vom Typus:

$$N C_5 H_4 - C(OH)\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich auch Aryle mit derselben Leichtigkeit werden einführen lassen. Ferner ist es wahrscheinlich, dass es gelingen wird, diesen tertiären Alkinen mit aliphatischer Seitenkette Wasser zu entziehen, wie dieses ja beim Picolylmethylalkin von Ladenburg[1]) gemacht worden ist und bei vielen tertiären Alkoholen mit Leichtigkeit ausgeführt worden ist. Die daraus entstehenden ungesättigten Basen von der Formel

$$N C_5 H_4 C\begin{matrix} CH_2 R \\ \| \\ CHR \end{matrix}$$

liessen sich vielleicht, sei es durch Permanganat, durch Chromsäure oder mit Hilfe von Ozon, bei der doppelten Bindung aufspalten, was zu Ketonen mit gerader Kohlenstoffkette führen würde:

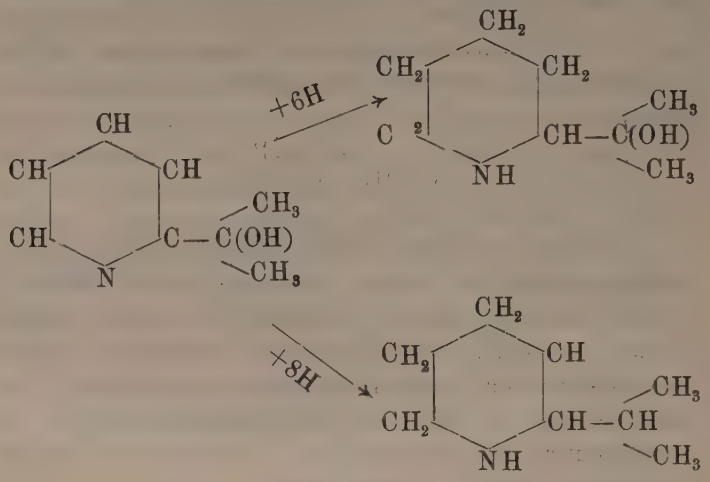
$$N \cdot C_5 H_4 C\begin{matrix} CHR \\ \| \\ CH_2 R \end{matrix} + O_2 \rightarrow N C_5 H_4 - CO - CH_2 R + R COH$$

Diese Ketone lassen sich freilich nach der Englerschen Methode direkt erhalten, doch ist hierbei die Anwendbarkeit eine beschränkte und die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig.

---

[1]) Ber. 39, 2488.

Interessant war es für mich nun das Hexahydroderivat des Dimethyl-α-pyridylalkins darzustellen, und die Basen kennen zu lernen, welche daraus durch Wasserabspaltung mit Photphorpentoxyd entstehen. Die Hydrierung des Alkins nach der Methode von Ladenburg führte zu zwei Produkten, dem normalen sauerstoffhaltigen Dimethyl-α-piperidyl-alkin und einer sauerstoffreien Base, dem von Ladenburg[1]) bereits entdeckten α-Isopropylpiperidin.



Das so erhaltene Isopropylpiperidin zeigte eine kleine Verschiedenheit von dem Ladenburgschen. Das salzsaure Salz schmolz bei 216°, das Platinsalz bei 215—216°, während Ladenburg für das Chlorhydrat seiner Base den Schmelzpunkt 210° und für das Platinsalz 193--193,5° angibt. Auffallend ist jedoch, dass Grosse[2]) bei der Reduktion des α-Methyl-vinyl-pyridins zu einem α-Isopropylpiperidin gelangt ist, welches dieselben Eigenschaften aufwies, wie das Ladenburgsche. Ob nun diese Differenzen wirklich auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen sind, was allerdings wegen der leichten Reinigung der Base durch das

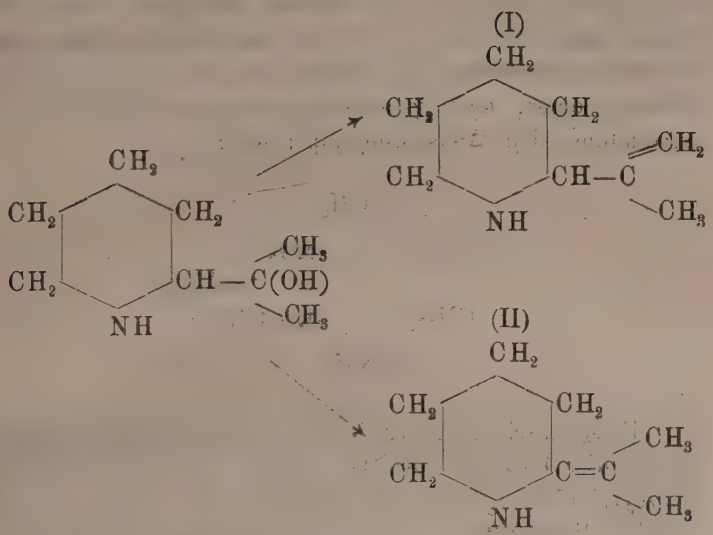
[1]) Ber. 17, 1676; 18, 1587. Ann. 247, 73.
[2]) Dissertation. Breslau 1906.

Chlorhydrat nicht leicht zu verstehen ist, oder ob diese Unterschiede durch eine Stereoisomerie wie beim Coniin und Isoconiin bedingt sind, lässt sich vor der Hand nicht unterscheiden. —

Da ich eine ziemlich ansehnliche Menge von Isopropylpiperidin als Nebenprodukt erhalten habe, so unternahm ich dessen Spaltung in die optischen Komponenten, was ich durch fraktionierte Krystallisation der Bitartarate erlangte. Das spezifische Drehungsvermögen der Base betrug:

$$[\alpha]_D = -13{,}05^0.$$

Entzieht man dem Dimethyl-α-piperidyl-alkin Wasser mittelst Phosphorpentoxyd, so können zunächst zwei Fälle eintreten. Es kann das zur Wasserbildung nötige Wasserstoffatom entweder aus einer Methylgruppe austreten, oder aber, es kann der Wasserstoff dem benachbarten Ringkohlenstoffatom entrissen werden.



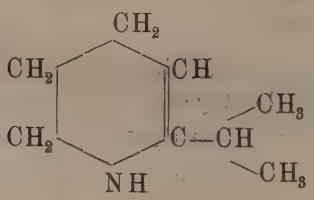
Die der Formel (I) entsprechende Verbindung, das α-Methyl-vinyl-piperindin enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, weshalb sie sich in zwei optisch-aktive Komponenten spalten lassen muss. Der Verbindung (II), dem

Dimethyl-methen-piperidin, fehlt diese Asymmetrie, weshalb man eine Spaltung nicht erwarten kann. Es ist mir nun gelungen, zwei Basen von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$ zu isolieren, von denen die eine, die zwar in sehr untergeordneter Menge gebildet worden war, sich in zwei optisch aktive Antipoden hat zerlegen lassen, mithin ihr die Konstitution (I) des α-Methyl-vinyl-piperidins zukommen muss, und eine zweite, deren Spaltung trotz wiederholter Versuche missglückt ist, welch' letztere man also als das Dimethyl-methen-piperidin (II) ansprechen könnte.

Die ziemliche Beständigkeit gegen Permanganat, der Geruch der Base, der jedenfalls deutlich verschieden von dem typischen Piperidinbasengeruch war, und vor allem die Bildung eines anomalen quarternären Jodäthylats[1])

$$C_8H_{14}N\cdot(C_2H_5)_2\cdot J\cdot C_2H_5OH,$$

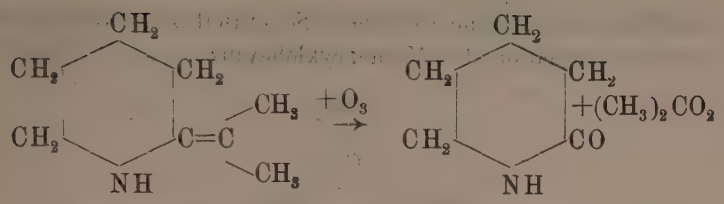
ferner die Bildung der abnormen Benzoylverbindung $C_8H_{14}NCOC_6H_5\cdot H_2O$[2]) liessen vermuten, dass eine Wanderung der an und für sich unwahrscheinlichen Lage der Methendoppelbindung stattgefunden hat, und zwar unter Bildung einer, dem γ-Coniceïn entsprechenden Isopropyl-verbindung, dem Δ^2-Isopropylpiperideïn:



Diese Anschauung wurde bekräftigt durch die Resultate, welche die Oxydation der Baee selbst mit Ozon sowie ihrer Benzoylverbindung durch Permanganat gab. Entspräche ihr nämlich die Konstitution eines Dimethyl-methen-piperidins, so müsste sie sich mittelst Ozon zu Piperidon und Aceton-superoxyd oxydieren lassen:

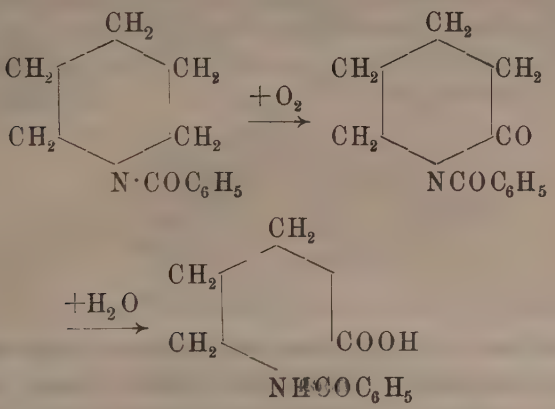
[1]) Vergl. Hofmann, Ber. 18, 117.

[2]) Vgl. Braun, Ber. 38, 3097 ferner Lipp, Ann. 289, 173.



Es ist jedoch dabei weder eine Bildung von Acetonsuperoxyd, noch von Piperidon, resp. der daraus durch Ringaufspaltung entstandenen δ-Amino-valeriansäure beobachtet worden.

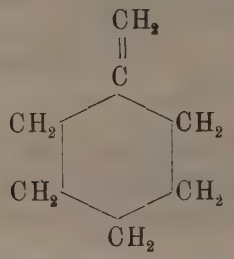
Schotten und Baum[1]) haben gezeigt, dass sich das Benzoyl-piperidin leicht mittelst Kaliumpermanganat zur Bezoyl-δ-amino-valeriansäure oxydieren lässt, wobei man wohl das Benzoyl-piperidin als Zwischenprodukt annehmen darf:



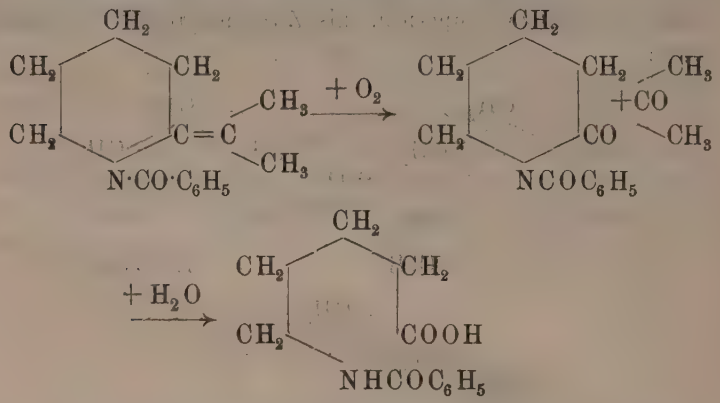
Benzoylconiin geht ebenfalls in das Benzoylderivat einer Säure $C_8H_{17}NO_2$ über. — Würde mithin der von mir erhaltene ungesättigten Base die Konstitution eines Dimethylmethen-piperidins zukommen, so wäre nicht einzusehen, warum die Oxydation zur Benzoyl-δ-amino-valeriansäure nicht gelungen ist, umso mehr, als bekanntlich jeder Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung an dieser Stelle leichter auf-

[1]) Ber. 17, 2545.

spaltbar ist, als ohne dieselbe. So erhielt z. B. Wallach[1]) bei der Oxydation des Methencyklohexans



mit Kaliumpermanganat neben dem Glycol $C_6H_{10}(OH) - CH_2OH$ das Cyklohexanon. — Bei meiner Base müsste mithin die Oxydation in folgender Weise verlaufen:



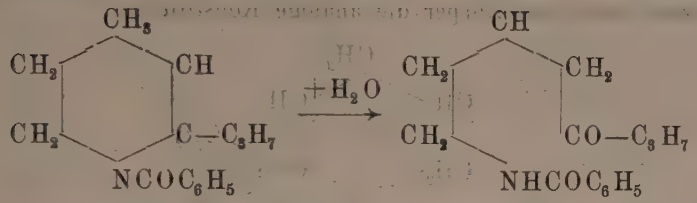
Es liess sich aber bei der Oxydation weder Benzoyl-δ-amino-valeriansäure, noch auch Aceton fassen; es entstanden nur ölige, nach höheren Fettsäuren riechende Substanzen und Benzoësäure, welche der Benzoylgruppe entstammte.

Ganz erklärlich wird dieser Vorgang durch die Annahme, dass der hier erhaltenen Base die Konstitution des Δ^2-Isopropylpiperideïns zukommt. Beim Benzoylisieren des γ-Coniceïns tritt, wie Braun[2]) gezeigt hat, Ringaufspaltung

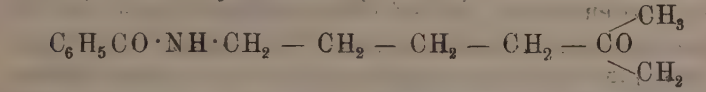
[1]) Ann. 347, 331.

[2]) Ber. 38, 3097. Vgl. auch Lipp: 289, 173.

ein unter Bildung eines Aminoketons, welcher Vorgang sich folgendermassen formulieren lässt:

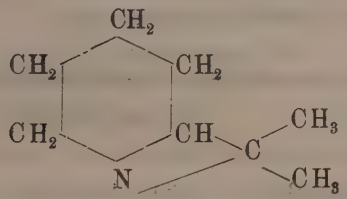


Ueberträgt man diese Betrachtungen von der Normalpropylverbindung auf die entsprechende Isopropylverbindung, so sieht man ohne weiteres ein, dass das analoge Benzoylderivat, ein benzoylisiertes Aminoketon



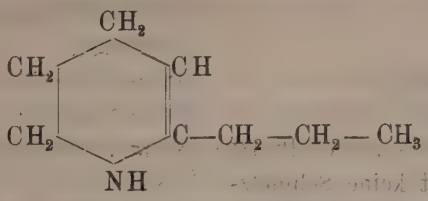
sich schwerlich einer glatten Oxydation unterwerfen liesse.

Gegen die Ansicht, dass die Base etwa ein dreigliedriges Ringsystem an den Piperidinring gekettet enthält



spricht ihre leichte Reduzierbarkeit zum Isopropylpiperidin, die Bildung eines Benzoylderivats, sowie Nitrosoamins.

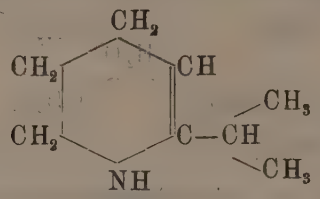
Für das γ-Coniceïn steht die Konstitution



fest. Es entsteht durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Coniin[1]).

[1]) vgl. Hofmann, Ber. 18, 111.

Wenn man sich nun den Propylrest durch den Isopropylrest ersetzt denkt, so wird man nicht fehl gehen, wenn man dem Körper die analoge Konstitution



gibt, ein Schluss, der auch schon von Lellmann[1]) gezogen worden ist.

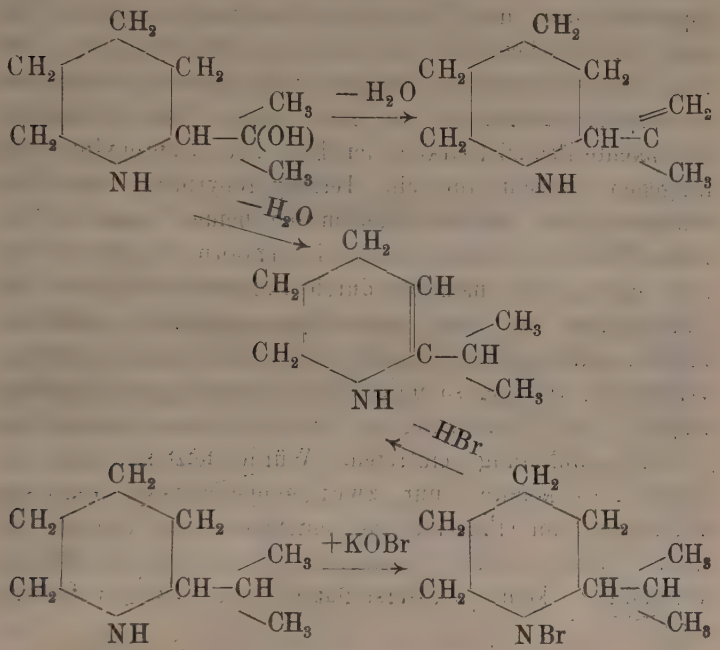
Dieser Körper, das Δ^2 Isopropyl-piperideïn ist schon von Ladenburg[2]) in der oben erwähnten Weise aus Isopropylpiperidin erhalten worden. Es zeigten sich jedoch Differenzen zwischen seiner Base und meiner durch Wasserabspaltung erhaltenen, die ja, wie ich vermutete, identisch sein sollten. Deshalb wiederholte ich Ladenburgs Versuche und es zeigte sich völlige Identität der beiden Basen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Δ^2-Isopropylpiperideïn

	a) Aus dem Alkin	b) Aus Isopropylpiperidin
Siedepunkt der Base	164—166° corr.	164—165° corr.
Dichte der Base	$d_{21} = 0{,}8727$	$d_{21} = 0{,}8731$
Chlorhydrat	leicht zerfliesslich	leicht zerfliesslich
Platinsalz	Nadeln; Schmp. 202—203° unter Zersetzung	Nadeln; Schmp. 202—203° unter Zersetzung
Goldsalz	Schmp. 137—138°	—
Pikrat	Derbe Nadeln;	Derbe Nadeln
Gemisch beider Pikrate gibt keine Schmelzpunktsdepression	Schmp. 118—119°	Schmp. 118—119°

[1]) Ber. 23,684.
[2]) Ber. 20,1646.

Die Bildung des Δ^2 Isopropylpiperideins geht also in folgender Weise vor sich:



Da nun schliesslich das Isopropylpiperidin, welches zur Darstellung des Isopropylpiperideins diente, etwas optisch aktiv war, ($\alpha_D = +0{,}7$) so lässt sich der Beweis für die Konstitution des letzteren etwa in analoger Weise führen, wie es Lellmann[1]) für das γ-Conicein getan hat.

Die aus dem aktiven Isopropylpiperidin erhaltene ungesättigte Base erwies sich als optisch vollkommen inaktiv. Mithin muss das, die Asymmetrie des Moleküls bedingende Kohlenstoffatom seinen Wasserstoff verloren haben, oder, mit anderen Worten, es muss die Doppelbindung von dem vorher asymmetrisch gewesenen Kohlenstoffatom ausgehen. Zum

[1]) Ber. 22,1000; Ber. 23,680.

Stickstoff hin kann diese nicht gehen, da ja sonst die Base tertiär wäre, was ihren Eigenschaften widerspricht. Es bleibt nur noch die Wahl übrig zwischen dem Δ^2 Isopropylpiperideïn und dem Dimethylmethenpiperidin. Es ist nun aber unwahrscheinlich, dass die Doppelbindung aus dem Kern in die Seitenkette gegangen wäre; ausserdem sprechen die Oxydationsversuche der Base gegen diese Auffassung. Die leichte Reduzierbarkeit der Base zum Isopropylpiperidin hingegen, spricht für ein Tetrahydropyridin. Die Entscheidung über die Konstitution der beiden Basen in ähnlicher Weise zu treffen, wie es Lellmann bei dem γ-Coniceïn getan hat, nämlich durch Zinkstaubdestillation des Chlorhydrats der Base, wobei Isopropylpyridin resultieren müsste, würde nichts besagen. Denn falls auch die Methenverbindung vorläge, so muss beim Uebergang des Piperidinringes in den Pyridinring auf jeden Fall eine Verschiebung der Doppelbindung eintreten. Würde letzteres nicht geschehen, so könnten nur zwei doppelte, resp. zentrische Bindungen im Piperidinring entstehen; die Bildung der dritten wäre alsdann unmöglich, da ja bei der Methenverbindung kein Wasserstoffatom am α-Kohlenstoffatom sitzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Picolinsäureesters.

Je 50 g Erknersches α-Picolin (Sdp. 125—131°) wurden in eine unter Rückfluss siedende Lösung von 180 g Kaliumpermanganat in $4^1/_3$ l. Wasser allmählig eingetragen und dann noch so lange im Sandbade im Sieden erhalten, bis die Permanganatfarbe vollständig verschwunden war, was nach 1—2 stündigem Kochen eingetreten war. Darauf wurde vom ausgeschiedenen Brannstein abgesaugt und dieser noch einmal mit Wasser ausgekocht. Die Filtrate wurden bis zur nur schwachen alkalischen Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf ein kleines Volumen eingedampft, dann vollständig neutralisiert und nach dem Erkalten mit dem 2—3 fachen Volumen Alkohol versetzt, 12 Stunden stehen gelassen, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abgesaugt, aus dem Filtrat der Alkohol abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die Kaliumsalze wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, auf 70° erwärmt und so lange konzentrierte Kupferacetatlösung zugefügt, als sich eben ein Niederschlag zu bilden begann. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene picolinsaure Kupfer abgesaugt, etwas gewaschen und das Filtrat von neuem derselben Füllung mit Kupferacetat unterworfen[1]). Die lasurblauen Kristalle des Kupfersalzes wurden in starker Salzsäure gelöst, die Lösung ein

[1]) Vgl. Pinner, Ber. 33,1225

wenig verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entkupfert. Nach dem Abfiltrieren vom Kupfersulfid wurde die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und das salzsaure Salz der Picolinsäure ohne weitere Reinigung der Esterifikation unterworfen.

1 Teil salzsaures Salz der Picolinsäure wurde mit einem Gemisch von je zwei Teilen absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 3 Stunden lang erhitzt[1]). Nach dem Erkalten wurde die Masse auf zerstossenes Eis gegossen, mit Natriumcarbonat annähernd neutralisiert und mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung ziemlich stark alkalisch gemacht. Durch öfteres Ausschütteln mit Aether wurde der Ester der wässrigen Lösung entzogen, der Aether abdestilliert, mit festem, geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum destiliert. Bei darauffolgender Rektifikation ging der Picolinsäureester vollständig bei 122—122$^5/_{13}$° mm. über. Bei Atmosphärendruck destilliert bräunt er sich ein wenig und siedet bei 247—248° korr. (242—243° unkorr.

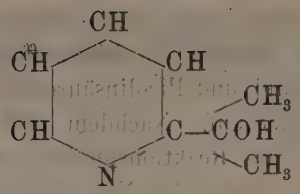
Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Picolinsäureester.

Aus 75g Jodmethyl (4 Mol.), in 100 g absoluten Aether gelöst und 10 g Magnesiumspähnen (etwas mehr als 4 Atome) wurde eine Lösung von Magnesiummethyljodid hergestellt. Zwecks möglichst vollständigen Aufbrauchs des Methyljodids wurde die Lösung noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Darauf wurde die Lösung mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gut abgekühlt und 15 g (1 Mol.) Picolinsäureäthylester, verdünnt mit dem 3—4 fachen Volumen absoluten Aethers aus einem Tropftrichter unter kräftigem Umschütteln und Einstellen in die Kältemischung langsam zugefügt. Jeder einfallende Tropfen bringt

[1]) Vgl Kamps, Archiv d. Pharm. 250,347

eine heftige Reaktion hervor und scheidet einen gelbgrünen Niederschlag aus, offenbar ein Stickstoffadditionsprodukt von Magnesiumethyljodid und Picolinsäureester. Dieser löst sich aber schnell wieder auf. Nachdem aller Ester hinzugefügt worden ist, wird das Reaktionsprodukt eine zeitlang stehen gelassen, bis die Lösung des Niederschlages vollständig erfolgt ist; nötigenfalls erhitzt man etwas auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. — Nunmehr kühlt man das Reaktionsprodukt gut ab, giesst es in ein geräumiges Becherglas, das in eine Kältemischung gestellt wird, und setzt langsam eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat, dessen Menge etwa derjenigen des angewendeten Jodmethyls äquivalent ist, hinzu. Es findet eine heftige Reaktion unter Entwickelung von Methan statt; trotz guter Kühlung siedet der meiste Aether fort, was aber für das Gelingen der Reaktion belanglos ist. Nachdem alles zugefügt worden ist, giesst man den übrig gebliebenen Aether ab — oft verdampft er ganz — und destiliert ihn von dem darin enthaltenen Alkin ab. Dieses wird zusammen mit der Hauptmenge verarbeitet. —

Das feste Reaktionsprodukt, bestehend aus Magnesiumhydroxyd, Magnesiumcarbonat, Kaliumcarbonat, Jodkalium und dem gebildeten Alkin wird nun 3 mal mit einer reichlichen Menge Alkohol ausgekocht. Dieser löst das Alkin und zum grossen Teil auch das Jodkalium auf. Man destilliert ihn aus dem Kochsalzbade möglichst vollständig ab; das Destillat wird nun zu einer neuen Auskochung der unorganischen Salze benutzt. Die nach dem Abdestillieren des Alkohols erhaltenenen Rückstände werden zwecks Auflösung des ausgeschiedenen Jodkaliums mit etwas Wasser versetzt und nach Zusatz von etwa dem halben Volumen kalter, konzentrierter Kalilauge mit einer reichlichen Menge Chloroform 4 mal ausgeschüttelt. Die Auszüge hinterlassen nach dem Abdestillieren des Chloroforms das Alkin als dunkelgefärbtes Oel. Dieses wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem vollständigen Forttreiben des Chloroforms im Vakuum destilliert. Das Dimethyl-α-pyridylalkin



geht bei 98—100° 18 mm als farbloses, etwas schwerflüssiges Liquidum über. Im Kolben hinterbleibt ein unwesentlicher, jodhaltiger, schmieriger Rückstand. Der Körper ist dann sofort rein. Er destilliert nunmehr konstant bei 83,5—84° 10 mm. Das Alkin erstarrt in der Vorlage zu schönen, eisblumenähnlichen Kristallen, die im Kapillarrohr bei 50—51° schmelzen.

0,1821 g Substanz gaben 0,4699 g CO_2
und 0,1328 g H_2O
0,1615 g Substanz gaben 15,0 cm^3 N
(t = 18°; p = 753 mm)

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{11}NO$	
70,00% C	70,37% C
8,10% H	8,16% H
10,24% N	10,57% N

Zur Isolierung des Alkins wurde auch folgender Weg eingeschlagen. Das Reaktionsprodukt von Magnesiummethyljodid und Picolinsäureäthylester wurde mit Eis versetzt und nach erfolgter Zerstörung der komplexen Magnesiumverbindungen mit einem Ueberschuss von Kalimcarbonatlösung versetzt. Der Aether wurde abgegossen, abdestiliert, und der Rückstand wurde nachher mit der Hauptmenge vereinigt. Die Magnesiumniederschläge wurden abgesaugt, und successive 3 mal in frischem, warmen Wasser aufgeschlämmt und scharf abgesaugt. Die vereinigten Filtrate wurden mit starker Kalilauge versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt Leider löst sich etwas Magnesiumhydroxyd in Gegenwart des Alkins in Wasser auf und fällt beim Versetzen mit Kali zusammen mit dem Alkin aus. Beim Schütteln mit Chloro-

form entstehen dann unliebsame Emulsionen, die sich nur schwer absetzen; deshalb wurde dieser Weg verlassen. Die Ausbeute war etwa ebensogut.

Da das Alkin mit Wasserdampf flüchtig ist, so wurde auch folgendes Verfahren eingeschlagen. Das Reaktionsprodukt aus Magnesiumethyljodid und Picolinsäureester wurde mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung zersetzt, der Aether abdestilliert, noch mit festem Kaliumkarbonat versetzt, und Wasserdampf durch die Reaktionsmasse durchgejagt. Das Destillat wurde mit festem Kali unter Vermeidung von Erwärmung versetzt, wobei sich ein grosser Teil des Alkins ausscheidet. Das Produkt wird mit Chloroform aufgenommen und noch 3 mal ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms aus dem Wasserbade wird der Rückstand mit geschmolzener Pottasche getrocknet und im Vakuum destiliert. — Dieses Verfahren verdient vor den oben erwähnten den Vorzug, da es das unangenehme Extrahieren der Magnesiumhydroxyde mit Alkohol, resp. Wasser erspart, was besonders bei der Darstellung grösserer Mengen des Alkins von Bedeutung ist. — Die Ausbeute war bei jedem Verfahren etwa die gleiche, sie betrug 86—90% der Theorie, auf Picolinsäureester berechnet. — Es wurden nun auch, nicht wie zuerst, 4 Mol Organomagnesiumverbindung, sondern nur $3-3^1/_4$ auf 1 Mol Ester angewendet. So wurden bis 120 g Ester auf einmal verarbeitet.

Das Alkin ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und in Wasser, aus dessen Lösung es durch Alkalien ausgesalzen wird. Beim Zusatz eines Splitters des kristallisierten Alkins zu der übersättigten Chloroformlösung desselben, erhält man es in schönen, wohlausgebildeten Kristallen. — Gegen schwefelsaure Permanganatlösung ist das Alkin in der Kälte beständig. — Während viele der bekannten Alkine sich noch beim Destillieren unter Atmosphärendruck zersetzten, siedet das Dimethylpyridylalkin bei gewöhnlichem Luftdruck ganz ohne Veränderung bei 204—205° korr. (198 bis 199° unkorr.) Das Destillat erstarrt in der Vorlage bald und enttfärbt nicht Permanganatlösuug, was umso merk-

würdiger ist, da man ja mit einem tertiären Alkohol hier zu tun hat. Zuweilen erhält man das Alkin eine Spur jodhaltig, es färbt sich dann am Lichte schwach rosa. Die Verunreinigung ist jedoch nur äusserst minimal.

Das Pikrat des Dimethyl-α-pyridylalkins

fällt ölig aus, wenn man äquinvalente Mengen der absolut ätherischen Lösungen des Alkins und Pikrinsäure vermischt: Nach kurzer Zeit beginnt es zu kristallisieren und scheidet sich in schönen, hellgelben, verfilzten Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol, in dem es namentlich in der Kälte sehr wenig löslich ist, zeigt es den Schmp. 100—101°.

0,2286 g Substanz gaben 30,5 cm³ N
(t = 16°; p = 748 mm)

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{11}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	15,23% N
15,33%	

Das Platindoppelsalz des Dimethyl-α-pyridyl-alkins

wurde erhalten durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Platinchlorid und der entsprechenden Menge der salzsauren Lösung des Alkins und Einengen des Gemisches im Vakuum über Kali. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen bei 178° unter vollständiger Zersetzung. Durch Umkristallisieren aus kaltem Wasser, in dem das Salz sehr löslich ist, änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

0,3071 g Substanz (bei 95° getrocknet) gaben 0,0873 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_8H_{11}NO]_2 \, PtCl_4 \cdot 2\,HCl$	28,23%
28,49% Pt	

Das Goldsalz des Dimethyl-α-pyridyl-alkins

krystallisiert in schönen, glänzenden, rein gelben Blättchen, wenn man zu einer ziemlich stark verdünnten, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung des Alkins die äquivalente Menge Goldchloridlösung zufügt und das Gemisch im Vakuum über Kali verdunsten lässt. Nach dem Absaugen und gutem Aus-

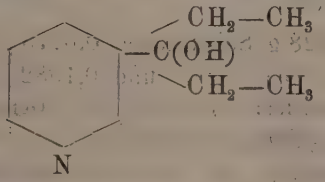
waschen mit Wasser, in dem es ziemlich wenig löslich ist, schmilzt das Salz bei 117—118°.

0,3110 z. Substanz gaben 0,1287 g Gold

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{11}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$	41,38% Au.
41,32% Au	

Einwirkung von Magnesiumäthylbromid auf Nicotinsäureäthylester.

Synthese des Diaethyl-β-pyridylalkins.



Zu einer gut abgekühlten Lösuug von Magnesiumaethylbromid, welche aus 45 g Bromaethyl, 100 g absoluten Aether und 10 g Magnesium bereitet worden war, wurden 12 g Nicotinsäureaethylester ($Kp_{18} = 108{,}5°$) mit der 4—5fach. Menge absoluten Aethers verdünnt, zugesetzt. Wie beim Picolinsäureester bringt auch hier jeder einfallende Tropfen der Lösung unter Zischen einen gelbgrünen, pulverigen Niederschlag hervor, der sich dann langsam unter der Einwirkung des überschüssigen Magnesiumäthylbromids in eine zähe Paste verwandelt. Die Reaktion verläuft hier etwas träger, wie diejenige zwischen Magnesiumjodmethyl und Picolinsäureester, wahrscheinlich wegen der Schwerlöslichkeit des sekundären Reaktionsproduktes in Aether. — Die Einwirkung kann als beendet betrachtet werden, wenn der anfänglich gelbgrüne Niederschlag in eine schmutzig-gelbe Paste übergegangen ist, welche an den Wandungen des Kolbens festklebt, was nach etwa zweistündigem Kochen am Rückflusskühler eingetreten ist. — Die weitere Verarbeitung geschah wie bei der Isolierung des Dimethyl-α-pyridylalkins. Das Alkin wurde den Magnesiumoxyden freilich durch Ex-

traktion mit Alkohol entzogen, nicht etwa durch Wasserdampfdestillation. — Das gewonnene Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt konnte wegen der grossen Schwerflüssigkeit des Diäthyl-β-pyridylalkins nicht mit aller Schärfe beobachtet werden, da der überaus zähe Syrup aus dem Kondensationsrohr nur träge abtropft und die vorübergehende Verstopfung desselben im Destillierkolben Druckschwankungen, resp. Siedepunktsänderungen hervorruft. Bei erneuter Rektifikation sott die Substanz etwa bei 152—155°/24 mm. Die Gesamtausbeute betrug ca. 10 g. Die Mittelfraktion wurde der Analyse unterworfen.

0,2328 g Subst. gaben 0,6173 g CO_2
und 0,1982 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{15}NO$	
72,64% C	72,32% C
9,17% H	9,52% H

Das Diaethyl-β-pyridylalkin ist eine äusserst zähe Flüssigkeit, die sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst, in Wasser dagegen sehr wenig, wohl aber in verdünnter Salzsäure. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Kalilauge fällt die Base unter starker Trübung der Flüssigkeit aus. Gegen schwefelsaure Permanganatlösung ist sie in der Kälte längere Zeit beständig.

Das Alkin besitzt einen eigentümlichen schwachen Geruch, der aber wieder ganz verschieden ist von demjenigen des Dimethyl-α-pyridylalkins, welch' letzterer vielleicht etwas an Mäuse erinnert.

Das Pikrat des Diaethyl-β-pyridylalkins

fällt ölig aus beim Vermischen absolut ätherischer Lösungen von Pikrinsäure und Base im äquimolekularem Verhältnis; es erstarrt aber nach kurzer Zeit und bildet derbe, ziemlich dunkelgelb gefarbte Kristalle, die abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und getrocknet, sich bei 108—110° verflüssigten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol

schmolzen sie bei 112—113°, und änderten bei weiterem Umkristallisieren ihren Schmp. nicht mehr.

0,1910 g Subst. gaben 0,3440 g CO_2
und 0,0816 g H_2O
0,1936 g Subst. gaben 24,5 cm³ N
(t = 17°, p = 756 mm)

Berechnet für: $C_{10}H_{15}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden:
48,69% C	49,12% C
4,61% H	4,78% H
14,24% N	14,51% N

Das Platinsalz des Diaethyl-β-pyridylalkins.

scheidet sich in schönen Kristallen aus, wenn man das Alkin in überschüssiger, verdünnter Salzsäure löst und die Lösung nach dem Versetzen mit der theoretischen Menge Platinchlorid im Vakuum über Kali eindunsten lässt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure liegt der Zersetzungspunkt bei 199°.

0,3229 g Subst. (bei 100° getrocknet)
gaben 0,0843 g Pt.

Berechnet für: $[C_{10}H_{15}NO.HCl]_2PtCl_4$	Gefunden:
26,32% Pt.	26,11% Pt.

Das Goldsalz dieser Base

scheidet sich in Schuppen aus, wenn man die Lösung des Alkins in überschüssiger Salzsäure mit Goldchlorid über Kali im Vakuum verdunsten lässt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Trocknen der Kristalle im Vakuum über Kali schmilzt das Salz bei 108°.

0,2869 g Substanz gaben 0,1121 g Au

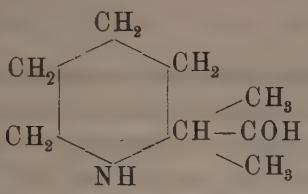
Berechnet für: $C_{10}H_{15}NO.HCl.AuCl_3$	Gefunden:
39,03% Au	39,07% Au.

Hydrierung des Dimethyl-α-pyridylalkins.

Je 15 g des Dimethyl-α-pyridylalkins wurden in 150 g absoluten Alkohol gelöst und siedend heiss auf 40 g Natrium, dass sich in einem im Wasserbade erhitzten Kolben mit angeschlossenem Rückflusskühler befand, gegossen und danach soviel absoluter Alkohol zugegeben, als nötig war, um alles Natrium in Lösung zu bringen. Das erhaltene Reaktionsprodukt, das stark nach Coniin roch, wurde mit alkoholischer Salzsäure unter guter Kühlung solange allmählig versetzt, bis es schwach sauer reagierte. Nach dem Absaugen vom ausgeschiedenen Chlornatrium und Auskochen des letzteren mit absolutem Alkohol wurde dieser von den vereinigten Filtraten abdestilliert und der Rückstand zwecks vollständiger Entfernung des Weingeistes noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Darauf wurde der teilweise kristallisierte Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit konzentrierter Kalilauge versetzt. Die ausgeschiedene Base wurde im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurden die Rückstände mit der Hauptmenge der Base vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Es ging zunächst, ausser einem unwesentlichen Verlauf, der aus einer Spur noch nicht vertriebenen Alkohols und etwas Wasser bestand, eine beträchtliche Menge zwischen 50—85°/13 mm über; es war eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die fast die Hälfte der gesamten Menge ausmachte. Bei 85° wurde die Vorlage gewechselt und bis 100°/13 mm destillierte alles in die Vorlage über, mit Ausnahme eines geringen Teiles schmieriger Verunreinigungen. Die Fraktion wurde abermals der Destillation unterworfen, wobei nur innerhalb eines Grades aufgefangen wurde. Die Dichte wurde bestimmt und gefunden $d_4^{15} = 0{,}9818$. — Nach weiterem Rektificieren im Vakuum, wobei nur innerhalb eines halben Grades aufgefangen wurde, fiel die Dichte auf

$d_4^{15} = 0{,}9787$. Nach erneuter Destillation, wobei auch nur die Hälfte der Gesamtmenge aufgefangen wurde, zeigte das Dimethyl-α-piperidylalkin



genau die vorher gefundene Dichte

$d_4^{15} = 0{,}9787$ und sott bei 92,5—93°/12 mm.

0,2456 g Substanz gaben 0,6074 g CO_2
und 0,2642 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{17}NO$	
67,13% C	67,44% C
11,99% H	12,04% H
9,80% N	

Das Dimethyl-α-piperidylalkin ist ein zäher Syrup, der nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Der Geruch erinnert sehr an denjenigen des Coniins, obwohl er nicht so stark hervortritt. In Alkohol und Aether ist es vollkommen löslich, ebenso in Wasser, aus dessen Lösung es durch Alkalien ausgesalzen wird. Es siedet unzersetzt bei Atmosphärendruck bei 209—210° corr. (203—204° uncorr.). Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich flüchtig. — Die Ausbeute an Alkin betrug ca. 40% der Theorie.

Das Pikrat des Dimethyl-α-piperidyl-alkins

fällt ölig aus beim Zusammenbringen absolut ätherischer Lösungen von Alkin und Pikrinsäure in äquivalenten Mengen. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Kristallisation und ist bald beendet. Das Salz wird aus heissem Benzol, in dem es wenig löslich ist, umkristallisiert und zeigt dann den Schmelzpunkt 139°, nach vorangegangenem Sintern.

0,2097 g Substanz gaben 27,8 cm N.
(p = 750, t = 17°)

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{17}NO \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$	
15,05% N	15,10% N

Das Goldsalz des Dimethylpiperidylalkins

erhält man in goldglänzenden Blättchen, wenn man die mit etwas Salzsäure versetzte Lösung des Alkins mit der nötigen Menge einer ziemlich verdünnten Goldchloridlösung zusammengiesst und im Vakuum über Kali verdunsten lässt. Schmelzpunkt 128—129°.

0,4189 g Substanz gaben 0,1712 g Au

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{11}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
40,80% Au	40,87% Au

Das Platinsalz des Dimethyl-α-piperidyl-alkins

ist äusserst leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus der Lösung erst nach dem fast völligen Verdunsten des Lösungsmittels aus. — Auch beim Vermischen entsprechender alkoholischer Lösungen des salzsauren Salzes und von Platinchlorid scheidet sich wenig aus.

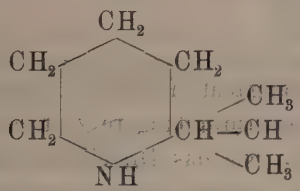
Zu seiner Darstellung wurde deshalb folgendes Verfahren eingeschlagen: Das Alkin wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure angesäuert und mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers verdünnt. In analoger Weise wurde die entsprechende alkoholisch-ätherische Platinchloridlösung hergestellt. Beide Lösungen, klar filtriert, wurden zusammengegossen, wobei das Platinsalz in schönen, glänzenden, hell bräunlichrosafarbenen Blättchen ausfiel. Es wurde von der ätherischen Mutterlauge abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen in sehr wenig kaltem Wasser gelöst; diese Lösung wurde mit dem etwa fünffachen Volumen absoluten Alkohols versetzt und daraus das Salz durch Zusatz der dreifachen Menge absoluten Aethers in schönen Schuppen erhalten. Schmelzpunkt 185° unter Zersetzung.

0,3618 g Substanz gaben 0,1022 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_8H_{17}NO \cdot HCl]_2 PtCl_4$	
27,99% Pt	28,25% Pt.

Ueber Nebenprodukte, die bei der Reduktion des Dimethyl-α-pyridyl-alkins entstehen.

Es ist oben erwähnt worden, dass beim Fraktionieren des Produktes, welches durch Reduktion des Dimethyl-α-pyridyl-alkins entsteht, eine bedeutende Menge Vorlauf erhalten worden ist. Dieser wurde nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat aus einem Ladenburg-Kolben der fraktionierten Destillation unterworfen. Bis 160° gingen nur wenige Tropfen über. Zwischen 160—165° destillierte das meiste, die Hauptmenge bei 162—163°. Zwischen 165—175° ging noch etwas über, das noch einmal besonders fraktioniert wurde, hiervon ging nun wiederum der Hauptanteil zwischen 160—165° über, welches mit der ersten Portion vereinigt wurde. Der oberhalb 175° siedende Anteil wurde der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei noch etwas Dimethyl-α-piperidyl-alkin gewonnen wurde. So erhielt ich bei der Verarbeitung von 150 g des Pyridylalkins 54 g Base vom Siedepunkt 160—165°. Wie leicht zu erraten war, bestand dieselbe vorwiegend aus Isopropylpiperidin,



welches nach Ladenburg bei 159,5° siedet. Schwefelsaure Permanganatlösung wurde nur wenig entfärbt; es waren mithin keine nennenswerten Mengen ungesättigter Basen entstanden. — Die erhaltene Base wurde mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten schied sich das salzsaure Salz in Form voluminöser, watteähnlicher Kristalle

aus, welche abgesaugt und mit Aceton gewaschen bei 215° schmolzen. Nach abermaligem Umkristallisieren aus Alkohol-Acetongemisch stieg der Schmelzpunkt auf 216° und änderte sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr. Aus den Mutterlaugen wurden weitere Mengen salzsaures Isopropylpiperidin gewonnen. Es wurden so im ganzen aus 54 g Rohbase 58 g reines salzsaures Salz gewonnen.

0,2584 g Substanz gaben 0,2250 g AgCl
0,1563 g Substanz gaben 12,6 cm N
(t = 24°; p = 758 mm)

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{17}N \cdot H \cdot Cl$	
21,66% Cl	21,53% Cl
8,58% N	8,97% N

Das salzsaure Salz wurde mit Natronlauge zerlegt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Kali unter guter Kühlung versetzt, die Base von der Kalilauge getrennt und auf dem Wasserbade mit festem Kali getrocknet. Sie ging beim Destillieren konstant bei 160° über (162° corr.) Das spez. Gewicht wurde gefunden zu $d_0 = 0{,}8651$.

0,1514 g Substanz gaben 0,4200 g CO_2
und 0,1876 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{17}N$	
13,50% H	13,86% H
75,47% C	75,66% C

Gegen Permanganat in kalter, schwefelsaurer Lösung ist das Isopropylpiperidin längere Zeit beständig.

Andere Basen, wie das Dimethylpiperidylalkin und das Isopropylpiperidin konnten unter den Reduktionsprodukten des Dimethyl-α-pyridylalkins nicht aufgefunden werden.

Das Pikrat des Isopropylpiperidins

wurde erhalten durch Vermischen äquimolekularer Mengen der absolut ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure. Es fällt ölig aus, kristallisiert aber sehr bald. Nach zwei-

maligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol — in reinem ist es sehr löslich — erhält man es in derben Kristallen vom Schmelzpunkt 137—138° nach vorangegangenem Sintern.

0,2486 g Substanz gaben 35,8 cm N
(t = 24°; p = 755 mm)

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	
15,76% N	15,96% N

Das Platinsalz des Isopropylpiperidins

wurde erhalten durch Vermischen entsprechender Mengen der wässrigen Lösungen des salzsauren Salzes und 10%iger Platinchloridlösung. Es scheidet sich beim Eindunsten in kleinen orangefarbenen Warzen aus, die in Wasser leicht löslich sind. Nach dem Umkristallisieren aus letzterem und Trocknen bei 100° zeigt das den Zersetzungspunkt 215—216°.

0,4953 g Substanz gaben 0,1456 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_8H_{17}N \cdot HCl]_2PtCl_4$	
29,34% Pt	29,39% Pt.

Das Goldsalz des Isopropylpiperidins

wurde erhalten durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Lösungen des Chlorhydrats und ziemlich verdünnter Goldchloridlösung. Beim Eindunsten im Vakuum scheidet sich das Salz in schönen gelben Kristallen aus, die bei 123—124° schmelzen.

0,4745 g Substanz gaben 0,1997 g Au

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
42,21% Au	42,09% Au

Spaltung des r-Isopropylpiperidins in die optisch aktiven Komponenten.

39,2 g reines Isopropylpiperidin wurden in eine Lösung von 46,5 g d-Weinsäure in 45 g Wasser unter Kühlung

eingetragen und die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Als nach viertägigem Stehen die nunmehr syrupös gewordene Masse keine Neigung zum Kristallisieren zeigte, wurde mit einem Splitter d-Coniinbitartrat geimpft. Die Kristallisation begann fast sofort; die Masse wurde steinhart; es kristallisierte fast alles Salz aus. Es wurde mit etwas Wasser angerührt, mehrere Stunden unter öfterem Umrühren und Zerdrücken der Masse stehen gelassen und darauf scharf abgesaugt. Aus der Mutterlauge kristallisierte neues Salz aus. Von der geringen Menge Mutterlauge wurde etwas mit Kalilauge zerlegt und auf das optische Drehungsvermögen geprüft. Die Base zeigte keine Spur von Drehung. Ebenso die Base, welche aus dem kristallisierten Salze erhalten worden war. — Nun wurde ein Teil des letzteren in kaltem Wasser gelöst und in Vakuum in der Kälte verdunstet. Nachdem ein kleiner Teil sich ausgeschieden hatte, wurde dieser abgesaugt und die daraus abgeschiedene Base erwies sich nunmehr optisch aktiv. Sie zeigte im 3 cm Rohr eine Drehung von 1° nach links. Die aus dieser Mutterlauge abgeschiedene Base zeigte im 10 cm Rohr eine Drehung von + 0,6°. Somit war die Spaltung mit Weinsäure möglich, wenn auch nicht leicht durchzuführen.

Deshalb wurde die Base freigemacht und mit Kampfersulfosäure angesetzt. Es wurden 9,5 g Isopropylpiperidin mit einer Lösung von 17,4 g Reychler'scher Kampfersulfosäure in 20 g Wasser zusammengebracht. Nach 2—3-tägigem Verweilen im Vakuumexcikator begann die Kristallisation. Nachdem sich etwa $^1/_3$ des Salzes ausgeschieden hatte, wurde abgesaugt; die in Freiheit gesetzte Base zeigte jedoch keine Spur von Drehung. Aus der Mutterlauge des Salzes kristallisierten beim Stehen weitere Mengen aus. Deshalb wurde der Weg verlassen, um mit grösseren Mengen des Bitartarats die Spaltung durchzuführen.

47 g Isopropylperidin wurden mit 55,6 g d-Weinsäure und 70 g Wasser angesetzt und mit einem Splitter des vorhin erhaltenen Bitartarats geimpft. Die Kristallisation be-

gann sofort. Nach einstündigem Stehen wurde der Kristallbrei abgesaugt und abgepresst. Es resultierten 50 g Salz. Dieses wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei 17 g erhalten wurden. Nach abermaligem Umkristallisieren wurden 8 g erhalten. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes, dass nunmehr ein sehr einheitliches Aussehen aufwies, lag glatt bei 51,5—52,5°. Bei weiterem Umkristallisieren, wobei 6 g resultierten, änderte sich der oben angegebene Schmelzpunkt gar nicht mehr. Das d-weinsaure-l-Isopropylpiperidin war nunmehr rein; es kristallisiert in schönen langen Nadeln. — Da die Lösung, selbst des ganz reinen Salzes, stets Uebersättigungserscheinungen aufwies, so musste die Kristallisation stets durch Impfung eingesetzt werden. Aus den erhaltenen 6 g Bitartarat wurde die Base in Freiheit gesetzt, mit Kali sorgfältig getrocknet und destilliert. Sie sott bei 159° uncorr. (161,5 corr.) und zeigte im 5 cm Rohr eine Drehung von — 5,55°. Da das sp. Gewicht der gespaltenen Base zu $d_{19} = 0{,}8503$ gefunden wurde, so berechnet sich daraus das spezifische Drehungsvermögen zu

$$[\alpha]_D = -13{,}05°$$

Gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung war die Base eine zeilang beständig; sie gleicht in dieser Beziehung vollkommen der racemischen.

Das salzsaure Salz des l-Isopropylpiperidins

wurde erhalten durch Neutralisation der Base mit Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Aceton erhält man es in wohlausgebildeten Nadeln, während das Chlorhydrat der racemischen Base in watteartigen Kristallen aus Aceton ausfällt. Der Schmelzpunkt lag bei 232° und änderte sich auch nicht weiter.

0,2223 g Substanz verbrauchten 46,2 cm einer 0,0295 n $AgNO_3$ Lösung.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{17}N \cdot HCl$	
21,66% Cl	21,73% Cl.

Das Platinsalz

wurde wie gewöhnlich erhalten. Es scheidet sich aus in wenig ausgebildeten warzenförmigen Kristallen, die in kaltem Wasser leicht löslich sind und sich bei 213—214° unter Aufschäumen zersetzen. — Das Salz gleicht in seinen Eigenschaften ganz demjenigen der racemischen Base.

0,3263 g Substanz (bei 100° getrocknet)
gaben 0,0949 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_8H_{17}N \cdot HCl]_2PtCl_4$	
29,34% Pt	29,09% Pt.

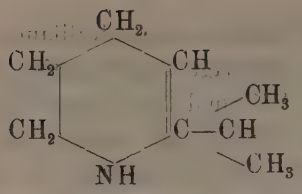
Abspaltung von Wasser aus dem Dimethyl-α-piperidyl-alkin mittels Phosphorpentoxyd.

Das Alkin wurde in einem geräumigen Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr mit der 2—3 fachen Menge Phosphorpentoxyd gut vermengt und im Paraffinbade langsam erwärmt. Zwischen 70—75° begann die Reaktion, die sich durch starkes Aufblähen und schwaches Bräunen der Masse kundgab. Nachdem die Hauptreaktion vorübergegangen war, wurde noch etwa eine Stunde lang auf ca. 100° erhitzt. Darauf wurde in den Kolben Eis hineingegeben, um das überschüssige Phosphorpentoxyd zu zerstören. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde Wasserdampf durch die Masse geleitet, um etwa gebildete neutrale Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Danach wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und die freie Base, die sich bereits ölig abschied, mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurde solange destilliert, bis das Destillat nur noch schwach alkalisch reagierte. Die Abwesenheit von Oeltröpfchen in dem letzteren ist kein Kriterium dafür, dass alle Base übergegangen ist, denn sie ist in reinem Wasser merklich löslich. Ausserdem sollte das nicht in Reaktion getretene Alkin wiedergewonnen werden. — Das wässrige Destillat, mit der darauf schwimmenden Oelschicht wurde vorsichtig unter guter Kühlung solange mit festem Kali versetzt, als sich noch Base aus-

schied. Letztere wurde von der Kalilauge im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Schicht, die noch ein wenig Base gelöst enthielt, drei mal mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden darauf mit etwas stark verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, die salzsaure Lösung stark eingeengt und mit Kalilauge versetzt. Die sich abgeschiedene Base wurde abgehoben, mit der Hauptmenge vereinigt und mit Kali auf dem Wasserbade getrocknet. Die Base enthielt, wie sich bei weiterer Untersuchung zeigte, noch unverändertes Alkin; da aber ihre Reinigung durch das Pikrat geschah und da das Dimethylpiperidylalkinpikrat auch gut kristallisiert, so wurde sie zunächst der fraktionierten Destillation aus einem Ladenburg-Kolben unterworten. Ausser einem geringen Vorlauf, ging die Hauptmenge zwischen 160—166° über, das meiste bei 162—164°. Die höher siedende Fraktion, die stets ziemlich unbedeutend war, wurde bei einer neuen Operation mit frischem Phosphorpentoxyd behandelt. So wurden aus 35 g Dimethylpiperidylalkin und 120 g Pentoxyd 22 g ungesättigte Base vom Siedepunkt 160—166° und 4 g Nachlauf erhalten. Bei einem anderen Versuche wurde weniger Phosphorpentoxyd angewendet; die Reaktion verlief dabei stürmischer, aber dennoch glatter und vollständiger. So wurden aus 29 g Alkin und 70 g Anhydrid 20 g Base vom Siedepunkt 160—166° erhalten. Eine höher siedende Fraktion war fast gar nicht vorhanden.

Da, wie ein Versuch zeigte, das salzsaure Salz der erhaltenen Base zerfliesslich war und zur Reindarstellung derselben sich nicht eignete, so wurde versucht, die Base durch das Pikrat in reinem Zustande zu isolieren.

Es wurden deshalb 4 g Base (Siedepunkt 160—166°) in eine absolut ätherische Lösung der berechneten Menge (7,4 g) Pikrinsäure eingetragen. Das Pikrat fiel ölig aus, erstarrte aber fast momentan zu einem Kristallpulver. Nach dem Absaugen und Trocknen lag der Schmelzpunkt bei 101—103°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol zeigte das Pikrat des Δ^2-Isopropylpiperideïns



den nunmehr konstanten Schmelzpunkt 118—119°.

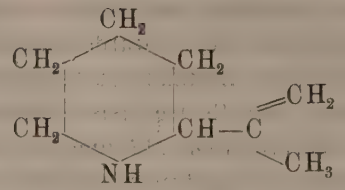
0,2389 g Substanz gaben 34,4 cm N
(t = 20°; p = 732 mm)

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{15}N \cdot C_9H_2(OH)(NO_2)_3$	
16,00% N	16,21% N

Nunmehr wurde die gesamte gewonnene Base (47 g) in das Pikrat umgewandelt. Die berechnete Menge Pikrinsäure (86,1 g) wurde in der nötigen Menge siedenden 96% Alkohols gelöst und die Base durch das Kühlrohr langsam zugesetzt. Beim Erkalten kristallisierte das Pikrat in schönen derben Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus heissem 96% Alkohol wurde das Pikrat ganz rein erhalten. Aus den Mutterlaugen wurden noch weitere Mengen des Salzes gewonnen. Ausbeute 97 g.

Das Pikrat ist wenig löslich in Wasser, sehr löslich in heissem Alkohol, aber nicht übermässig löslich in kaltem, so dass sich dieses Lösungsmittel gut zum Umkristallisieren eignet.

In den Mutterlaugen hinterbleibt das Pikrat des Methylvinylpiperidins,



welches sehr leicht löslich in Alkohol ist; erst nach vollständigem Verdunsten desselben im Vakuum kristallisiert es langsam. Aus der alkoholischen Lösung wird es ölig ausgeschieden, wenn man letztere mit Wasser versetzt.

Das fein pulverisierte Pikrat des Δ^2-Isopropylpiperideïns wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 Teil Säure, 2 Teile Wasser) verrieben und nach einiger Zeit von der zurückbleibenden Pikrinsäure abgesaugt. Letztere wurde noch drei mal mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und die vereinigten Filtrate drei mal mit Essigester ausgeschüttelt, wobei die Pikrinsäure vollständig beseitigt wird, was notwendig, da sich die Pikrinsäure unter Einwirkung konzentrierter Alkalien in der Wärme unter Ammoniakabgabe zersetzt, welches die entstandene Base verunreinigen würde. Die schwefelsaure Lösung wurde, zwecks vollständiger Entfernung des Essigesters, etwas auf dem Wasserbade eingedampft, darauf mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und die sich ölig ausgeschiedene Base im Wasserdampfstrome übergetrieben.

Das Destillat wurde vorsichtig unter guter Kühlung mit festem Kali versetzt, wobei sich die Base fast vollständig ausschied. Um den letzten Rest zu gewinnen, wurde durch die, von der ausgeschiedenen Base getrennte, alkalische Flüssigkeit noch kurze Zeit Wasserdampf durchgeleitet, wobei noch etwas Base beim Versetzen des Destillats mit Kali abgeschieden wurde. Beide Portionen wurden vereinigt, mit festem Kali getrocknet und rektifiziert. Das Δ^2-Isopropylpiperidein ging uncorr. bei 161—163°, Hauptmenge bei 162° über (corr. Sdp. 164—166°).

I. 0,1045 g Substanz gaben 0,2960 g CO_2
und 0,1154 g H_2O
II. 0,1897 g Substanz gaben 0,5304 g CO_2
und 0,2031 g H_2O

Ber. für	Gef.	
$C_8H_{15}N$	I	II
76,67% C	77,25% C	76,26% C
12,00% H	12,35% H	11,98% H.

Die Base zeigte stets eine schwach gelbliche Färbung; selbst nach dem Destillieren im Vakuum (Sdp. 66,5—67°/26 mm) zeigte das Destillat sofort die schwach gelbe Farbe. Der Geruch der Base ähnelt zwar etwas demjenigen des Coniins,

ist jedoch deutlich verschieden von demselben und erinnert gleichzeitig etwas an denjenigen des Amylalkohols. Die Dichte betrug $d_{21} = 0{,}8727$. Die Base ist, wie schon bemerkt, nicht unerheblich löslich in Wasser; durch Alkalien wird sie fast vollständig aus der Lösung ausgeschieden. Wird die Lösung der Base in Salzsäure mit Natriumnitrit versetzt, so scheidet sich sofort öliges Nitrosoamin aus.

Das chlorwasserstoffsaure Salz des Δ^2-Isopropylpiperideïns

entsteht, wenn man die Base mit Salzsäure genau neutralisiert, die Lösung auf dem Wasserbade einengt und danach den Rest des Wassers im Vakuum über Kali weggehen lässt. Dasselbe ist aber sehr zerfliesslich an der Luft und wurde deshalb nicht näher untersucht. Dagegen lassen sich das Quecksilbersalz und das Zinnsalz gut kristallisiert erhalten, ferner

Das Platinsalz

in sehr schönen, langen, orangefarbenen Nadeln beim Zusammengiessen entsprechender Mengen der Lösungen des salzsauren Salzes und von Platinchlorid und Eindunsten im Vakuum. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser, worin das Salz ziemlich leicht löslich ist, zeigt es den Zersetzungspunkt 202—203°.

0,5311 g Subst. (bei 100° getrocknet)
gaben 0,1564 g Pt.

Ber. für	Gef.
$[C_8H_{15}NHCl]_2PtCl_4$	
29,52% Pt	29,45% Pt.

Das Goldsalz des Δ^2-Isopropylpiperideïns.

erhält man durch Vermischen warmer, ziemlich stark verdünnter Lösungen des salzsauren Salzes und von Goldchlorid im äquimolekularen Verhältnis. Nach dem Erkalten kristallisiert das Salz in feinen, goldgelben Nadeln aus, welche man bald absaugen muss, da leicht Zersetzung des

Salzes unter Goldausscheidung eintritt, welch' letztere anscheinend durch Tageslicht befördert wird. Deshalb wurde auch bei der Darstellung des Salzes unnötiges Aussetzen dem Lichte vermieden. In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich. Beim Kochen zersetzt sich die wässrige Lösung schnell unter Goldausscheidung. Der Schmp. des Salzes liegt bei 137—138°.

0,4990 g Subst. gaben 0,2118 g Au

Ber. für	Gef.
$C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$	
42,39% Au	42,44% Au.

Da das erhaltene Δ^2-Isopropylpiperideïn schwefelsaure Permanganatlösung in der Kälte auffallenderweise ziemlich träge entfärbte, so wurde der Beweis dafür, dass sie ungesättigt ist, durch Reduktion derselben erbracht.

2 g Base wurden in 50³ cm absolutem Alkohol gelöst und auf 25 g Natrium gegossen. — Im übrigen wurde verfahren, wie bei der Ladenburgschen Reduktionsmethode üblich. — Das mit Salzsäure genau neutralisierte Destillat wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand, der 2,5 g wog, war vollkommen luftbeständig, im Unterschied von dem salzsauren Salz der nicht reduzierten Base, dass ja sehr zerfliesslich ist. — Nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton schmolz das Salz bei 216° und änderte seinen Schmelzpunkt durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr. Mit salzsaurem Isopropylpiperidin gemischt, gab es keine Schmelzpunktsdepression.

0,2087 g Subst. verbrauchten 43,45³ cm 0,0295 u $AgNO_3$ Lösung

Ber. für	Gef.
$C_8H_{17}N.HCl$	
21,96% Cl	21,77% Cl
8,58% N	8,61% N

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt.

Da ich zuerst, nachdem ich das Δ^2-Isopropylpiperideïn in reinem Zustande isoliert habe, vermutete, die Base sei

das Methylvinylpiperidin, so versuchte ich ihre Spaltung, welche, falls sie gelungen wäre, die Konstitution der Base sofort aufklären würde.

9,5 g der Base wurden mit 11,4 g d-Weinsäure und 10 g Wasser angesetzt. Nach 2—3 tägigem Verweilen im Vakuumexcikkator begann der Syrup zu kristallisieren. Nachdem weniger als $^1/_3$ des Salzes sich ausgeschieden hatte, wurde die Base frei gemacht und im 3 cm Rohr auf ihre optische Aktivität geprüft. Sie zeigte keine Spur von Drehung. — Dasselbe Resultat ergab ein Spaltungsversuch mit Kamphersulfosäure.

Die Benzoylverbindung des Δ^2 Isopropylpiperideïns

bildet sich leicht durch Versetzen der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge, Aufnehmen des Reaktionsproduktes mit Aether und mehrmaliges abwechselndes Durchschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure, wodurch die entstandene Benzoesäure und die überschüssige Base entfernt werden. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbtes, ganz schwach riechendes Oel, das nach längerem Verweilen im Vakuum kristallinisch erstarrt und bei gelinder Wärme aber wieder schmilzt. Diese so erhaltene Benzoylverbindung wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt der Analyse unterworfen.

0,1828 g Substanz gaben 0,5002 g CO_2
und 0,1370 g H_2O

Berechnet für	Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{14}N.CO.C_6H_5$;	$C_8H_{14}N.CO.C_6H_5.H_2O$	
C = 78,53% ;	C = 72,80%.	74,62% C
H = 8,37% ;	H = 8,58%	8,39% H.

Die Analyse stimmt besser auf die um 1 H_2O reichere Formel, obgleich auch hier ziemlich schlecht, was jedoch nicht wunderlich erscheint, da ja die Substanz nicht gereinigt werden konnte. —

Schärfer liess sich jedoch die Analogie der Base mit dem γ-Coniceïn durch das

Jodäthylat

beweisen. 1 g Δ^2-Isopropylpiperideïn wurde in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl und Kali längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol auf dem Wasserbade möglichst vollständig verdunstet und der Rückstand in wenig Wasser gelöst. Konzentrierte Natronlauge fällt aus dieser Lösung ein öliges Jodäthylat, das mit Chloroform, in dem es sich leicht löst, aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittel hinterblieb das Jodäthylat ölig und zeigte keine Neigung zum Kristallisieren. Es wurde deshalb in wässriger Lösung mit Chlorsilber digeriert und so in das Chloräthylat verwandelt. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand gewogen, in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Platinchloridlösung versetzt. Beim Eindunsten des Gemisches im Vakuum schieden sich Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 145—146° schmolzen und die abnorme Zusammensetzung

$$[C_8H_{14}N\cdot(C_2H_5)_2Cl\cdot C_2H_5OH]_2PtCl_4$$

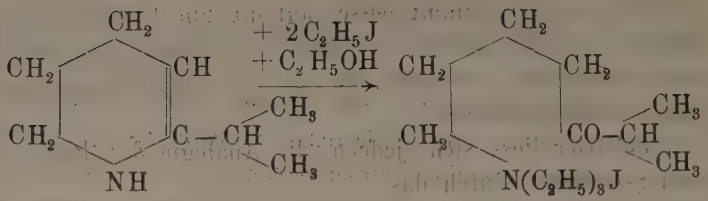
zeigten.

0,2216 g Substanz gaben 0,0500 g Pt.

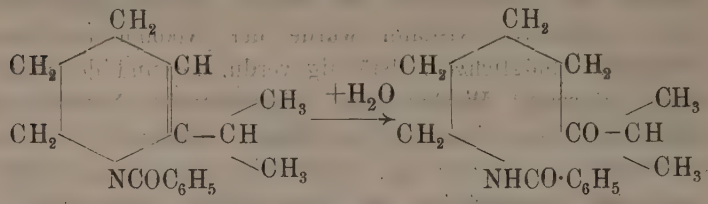
Berechnet:	Gefunden:
22,54% Pt	22,56% Pt.

Man kann also annehmen, dass das Δ^2-Isopropylpiperideïn analog dem γ-Conceïn[1]) bei der erschöpfenden Aethylierung eine Ringaufspaltung erleidet und in das quaternäre Jodäthylat des ω-Aminobutylisopropylketons übergeht:

[1]) Vgl. Hofmann, Ber. 18, 117 ferner Braun, Ber. 38, 3097.



Bei der Benzoylisierung des Δ^2-Isopropylpiperideïns entsteht das entsprechende Benzoylaminketon:



Oxydationsversuch des Benzoyl-Δ^2-Isopropylpiperideïns.

9 g desselben wurden in etwa $^1/_2$ l Wasser suspendiert und unter intensivem Schütteln eine Lösung von 9 g Kaliumpermanganat in 300 g Wasser in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktion vollzog sich bei etwa 40°. Nach Beendigung derselben wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und einige Cubikcentimeter davon abdestilliert und das Destillat mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat versetzt. Es schied sich jedoch, auch nach dem Einengen der Flüssigkeit, kein Semicarbazon aus. — Bei der Verarbeitung des Oxydationsproduktes wurde genau so verfahren, wie es Schotten[1]) bei der Oxydation des Benzoylpiperidins getan hat. — Es wurde neben etwas unangegriffenem Benzoylisopropylpiperideïn nur Benzoësäure neben flüssigen, fettsäureähnlich riechenden Substanzen gewonnen.

Benzoyl-δ-aminovaleriansäure konnte, trotz ihrer leichten Isolierbarkeit, nicht aufgefunden werden.

[1]) Ber. 17, 2545.

Oxydationsversuch der Base mit Ozon.

Darauf wurde noch ein Versuch der Oxydation der Base selbst mit Hilfe von ozonisiertem Sauerstoff ausgeführt. In salzsaurer Lösung schien dieser überhaupt keinen Einfluss auf dieselbe auszuüben. In wässriger Lösung der freien Base fand eine schwache Einwirkung statt. Erst nach etwa achtstündigem Einleiten von Ozon war ein Gramm der Substanz zum grössten Teil verändert. Eine Abscheidung des zu erwartenden Acetonsuperoxyds war nicht eingetreten. Nach dem Eindampfen hinterblieb nur ein in Wasser schwer lösliches, dunkelbraun gefärbtes Harz. Dieses wurde mit einem grossen Ueberschuss von konzentrierter Salzsäure, worin es sich löste, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, um etwa entstandenes Piperidon in δ-Aminovaleriansäure zu spalten. Der Rückstand wurde nach Schotten-Baumann benzoylisiert. Der beim Ansäuern des Produktes entstandenene Niederschlag nebst dem Rückstand des Essigesterauszuges der wässrigen Flüssigkeit wurde mit etwas Aether behandelt, worin er sich glatt löste, was bekanntlich Benzoyl-δ-aminovaleriansäure nicht tut. Das ausgefallene Pulver war mithin reine Benzoësäure. Es war abermals misslungen, das Piperidon zu erhalten.

Darstellung des Δ^2-Isopropylpiperideins aus Isopropylpiperidin.

Bei der Darstellung dieser Base wurden genau die Vorschriften von Ladenburg[1]) innegehalten. Das hierzu nötige Isopropylpiperidin, welches ich bei der Reduktion des Dimethylpyridylalkins als Nebenprodukt gewonnen habe, war etwas optisch aktiv, da es aus den Mutterlaugen des Bitartarats, mit Hilfe dessen ich die Spaltung durchgeführt habe, abgeschieden war. Es zeigte im 5 cm-Rohr eine Drehung von + 0,35°. Durch Neutralisation mit Salzsäure wurde die Base in das Chlorhydrat übergeführt und die Lösung zur Trockne eingedampft.

[1]) Ber. 20, 1646.

Ein Molekül des Salzes wurde in fünfprozentiger wässriger Lösung in der Kälte mit 1,2 Molekülen Brom, ebenfalls in 5% iger Lösung, versetzt, und die dem Brom äquivalante Menge Kaliumhydroxyd in 5% iger Lösung zugefügt. Die Flüssigkeit, aus der sich ein gelbbraun gefärbtes Oel ausschied, wurde unter häufigem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Oel verschwunden war, was sich in einem Zeitraum von etwa einer halben Stunde vollzogen hatte. Die Flüssigkeit, welche saure Reaktion zeigte und eine gelbe Farbe angenommen hatte, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten fand keine Kristallabscheidung statt[1]). Durch die stark alkalisch gemachte Flüssigkeit, wurde Wasserdampf durchgeleitet, das Destillat mit Salzsäure neutralisiert und möglichst vollständig eingedampft. Beim Erkalten schieden sich die Chlorhydrate kristallinisch aus. Der zerfliessliche Salzkuchen wurde mit Aceton verrieben. Dabei geht das Chlorhydrat des Isopropylpiperideïns in Lösung, während dasjenige der unangegriffenen Base zum grössten Teil ungelöst zurückbleibt und von neuem zur Bromierung verwandt wurde. Nach dem Abdestillieren und vollständigem Vertreiben des Acetons auf dem Wasserbade wurde der Rückstand gewogen und und in sehr wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge einer konzentrierten Zinnchloridlösung versetzt. Nach einigem Stehen kristallisierte das Zinndoppelsalz des Isopropylpiperideïns aus. Es wurde abgesaugt und auf dem Tonteller möglichst von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Die weitere Reinigung geschah durch das gut kristallisierende Pikrat. Die Base wurde nämlich mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Das mit Kali versetzte Destillat wurde mit Aether zweimal ausgeschüttelt und der ätherische Auszug mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung neutralisiert. Darauf wurde der Aether und ein Teil des Alkohols ab-

[1]) Vgl. A. W. Hofmann, Ueber die Darstellung des γ-Conicëins. Ber. 18, 112.

destilliert. Nach dem Erkalten kristallisierte das Pikrat in derben Nadeln aus vom Schmelzpunkt 116—118°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 118—119° ohne sich weiter zu verändern. Er stimmt somit vollkommen mit demjenigen des aus dem Dimethylpiperidylalkin gewonnenen Isopropylpiperideïnpikrat überein. Ein Gemenge der beiden Salze wies keine Schmelzpunktsdepression auf.

0,2070 g Substanz gaben 29,2 ccm N.
t = 17,5°, p = 758 mm

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	
16,00% N	16,21% N.

Die Darstellung der freien Base geschah nun ganz genau so, wie oben beschrieben. Die mit Kali getrocknete Base zeigte den Schmelzpunkt 161—162° unkorr. (164—165° korr.) Die Dichte stimmte ebenfalls mit der oben angegebenen überein. $d_{21} = 0{,}8731$. Die Base wurde auf das optische Drehungsvermögen geprüft und zeigte im 5 cm-Rohr keine Spur von Drehung. Der Geruch war ebenfalls derselbe wie derjenige des oben beschriebenen Isopropylpiperideïns, deutlich verschieden von dem Piperidinbasengeruch. Frisch destilliert war die Base farblos, wurde aber schon nach etwa $^1/_2$—1 stündigem Stehen deutlich gelb. Schwefelsaure Permanganatlösung wurde nur träge entfärbt.

0,1589 g Substanz gaben 0,4470 g CO_2
und 0,1722 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{15}N$	
76,67% C	76,72% C
12,00% H	12,12% H.

Schliesslich wurde noch

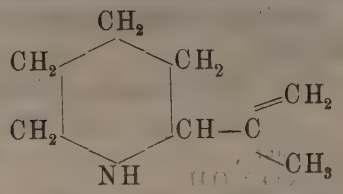
Das Platinsalz

hergestellt. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser schied es sich in schönen langen Nadeln aus vom Zersetzungspunkt 202—203°.

0,2708 g Substanz gaben 0,0795 g Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	
29,52% Pt	29,36% Pt.

Ueber das α-Methyl-vinyl-piperidin.



Das oben erwähnte schwer kristallisierbare Pikrat, welches aus dem Basengemisch, das bei der Wasserabspaltung aus dem Dimethyl-piperidyl-alkin entstand, nach dem Auskristallisieren des Isopropyl-piperidin-pikrats zurückblieb, wurde wie oben beschrieben, mit Schwefelsäure zerlegt, von der Pikrinsäure befreit und die Base durch Wasserdampfdestillation mit Natron gewonnen. Das Destillat wurde mit Salzsäure genau neutralisiert, eingedampft und schliesslich im Vakuum über Kali vollkommen getrocknet. Nun wurde das Salz schnell auf einen Tonteller ausgebreitet und an der Luft stehen gelassen. Dabei zerfliesst das salzsaure Salz des Isopropyl-piperideïns ebenso wie das Chlorhydrat des etwa noch vorhandenen Alkins, welche von dem Ton aufgenommen werden, während das salzsaure Salz der neuen Base luftbeständig ist und zurückbleibt. Letzteres wurde nun aus Aceton zweimal umkristallisiert und zeigte dann den nunmehr konstanten Schmelzpunkt 193°.

0,1977 g Substanz verbrauchten 41,6 ccm 0,0295 n $AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{15}N \cdot HCl$	
21,86 % Cl	22,00 % Cl.

Das Platinsalz

wurde aus dem salzsauren Salz und Platinchloridlösung bereitet. Es ist in kaltem Wasser nicht übermässig löslich,

bedeutend schwieriger als dasjenige des Isopropyl-piperideïns. Es wurde aus heissem Wasser umkristallisiert, wobei es in schönen langen Spiessen erhalten wurde vom Zersetzungspunkt 175—176°.

0,3426 g Substanz (bei 100° getr.) gaben 0,1007 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	
29,52 % Pt	29,40 % Pt.

Spaltung des Methyl-vinyl-piperidins.

Das salzsaure Salz der Base — die Gesamtausbeute betrug 1,9 g — wurde mit Kali zerlegt und die Spaltung angesetzt.

0,9 g Base wurden in eine konzentrierte Lösung von 1,1 g d-Weinsäure eingetragen und drei Tage im Exeikator stehen gelassen. Nachdem nach dieser Zeit nichts auskristallisiert war, wurde mit einem winzigen Kristallsplitter von l-Isopropyl-piperidin-d-bitartarat geimpft. Nach etwa $^1/_2$ stündigem Stehen war der Syrup fast ganz fest geworden. Deshalb wurde soviel Wasser zugegeben, bis sich alles bis auf ein kleines Kriställchen löste. Beim Stehen im Vakuum begann das Salz bald zu kristallisieren. Nachdem sich genügend ausgeschieden hatte, wurde abgesaugt. Die Menge des Bitartarats betrug 0,7 g. Es wurde mit Kali zerlegt und getrocknet. Da die erhaltene Menge nicht ausreichte, um das Polarisationsröhrchen zu füllen, musste die Base mit etwas Aether verdünnt werden. Es war immerhin eine deutliche Drehung zu bemerken; die Lösung der Base lenkte in 3 cm langer Schicht die Polarisationsebene des Lichtes um 1,4° nach rechts ab.

Aus der Mutterlange des Bitartarats wurde gleichfalls die Base abgeschieden und drehte im 5 cm-Rohr in ätherischer Lösung 0,9° nach links. Damit war die Spaltbarkeit der Base in zwei optisch aktive Komponenten bewiesen, mithin auch die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Die freie Base ist farblos und besitzt den typischen Piperidinbasengeruch. Kaliumpermanganat wird in schwefelsaurer Lösung in der Kälte rasch entfärbt. —

Zur Analyse wurde die ätherische Lösung der Base längere Zeit mit Kali getrocknet, darauf der Aether vollständig abdestilliert und die Base übergetrieben. Bei der geringen Menge konnte leider der Siedepunkt nicht genau beobachtet werden. — Er lag bei etwa 160°. — Nach der Methode von Siwoloboff[1]) wollte ich ihn nicht bestimmen, da nichts verloren gehen durfte; denn die erhaltene Menge war durch unvermeidliche Verluste so weit zusammengeschrumpft, dass ich gerade noch eine Analyse damit habe ausführen können.

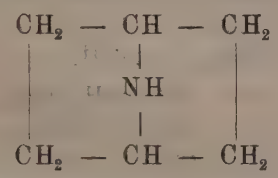
0,1624 g Substanz gaben 0,4574 g CO_2
und 0,1754 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{15}N$	
76,67 % C	76,81 % C
12,00 % H	12,08 % H.

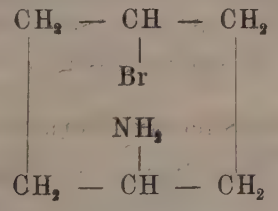
[1]) Ber. 19,795.

Beiträge zur Kenntnis einiger Δ^3-Cyklohexaenderivate.

Der Urzweck dieser meiner Untersuchungen bestand darin, ein Ringhomologes des Tropons zu synthetisieren, und zwar die vollkommen symmetrische Kombination zweier Pyrrolringe mit einem Cyklohexanring:



Ausgehend von einem 1,4 substituierten Cyklohexanderivat, dem Brom 1,-aminocyklohexan **4**

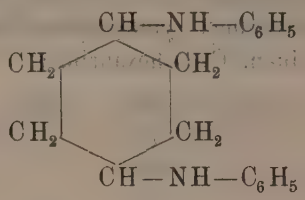


beabsichtige ich durch intramolekulare Alkylierung die Parabrückenbildung im Cyklohexanring herbeizuführen, eine Reaktion, die wegen der schwierigen Substituierbarkeit der am Cyklohexanring gebundenen Halogenatome wohl nicht sehr glatt verlaufen wäre. — Das 1. Oxy-4-aminocyklohexan ist von Noyes und Ballard[1]) neben Δ^3-Aminocyklohexan

[1]) Ber. 27,1449; American Chem. Journ. 16,543.

beim Behandeln von 1,4-Diaminocyklohexan und salpetriger Säure erhalten worden; durch Ersatz des Hydroxyls durch Brom wäre ich demnach zu dem gewünschten Ausgangsmaterial gelangt. Da jedoch die Ausbeuten an Aminocyklohexanol schlecht sind, so versuchte ich einen anderen Weg, nämlich die Einführung einer Aminogruppe in das 1,4 Dibromcyklohexan nach der Methode von Gabriel mittels Phtalimidkalium, eine Reaktion, die bei sekundär gebundenen Halogenen allerdings zum Teil zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen führt[1]).

Dennoch glaubte ich zum Ziele zu gelangen, da nach den Angaben Baeyer[2]) das 1,4-Dibromcyklohexan mit Anilin ein diphenyliertes Diamino-cyklohexan



bilden soll.

Darstellung des 1,4 Dibromcyklohexens.

Dieses Dibromid ist von Baeyer aus dem Chinit, durch Behandeln desselben mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten worden. Ich schlug denselben Weg ein.

Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters.

Wegen des hohen Preises der Bernsteinsäure wurde dieser Ester aus dem γ-Bromacetessigester nach den Angaben von Epprecht[3]) dargestellt. — Je 400 g Acetessigester, der sorgfältig über Kaliumcarbonat getrocknet worden war, wurden in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und mit je 500 g Brom, mit 1600 cm desselben Lösungsmittel verdünnt,

[1]) Vgl. Gabriel, Ber. 24,3106.
[2]) Ann. 278,96.
[3]) Ann. 278, 77.

tropfenweise und unter ständigem Umrühren versetzt, wobei sofort Entfärbung und reichliche Bromwasserstoffentwickelung eintrat. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt dreimal mit frischem Wasser durchgeschüttelt, über Chlorcalium getrocknet, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und letzterer zu einer neuen Operation benutzt. Der zurückbleibende γ-Bromacetessigester wurde zwecks vollkommener Trocknung und Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte — vielleicht etwas Bromessigester — im Vakuum auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt. Der Rückstand wurde nun direkt, ohne weitere Reinigung, auf Succinylobernsteinsäureester verarbeitet.

Zu diesem Zwecke wurde das Oel in dem gleichen Volumen käuflich absoluten Alkohols gelöst, in ein geräumiges Becherglas gebracht und unter guter Kühlung und energischem Rühren langsam mit der, dem Brom etwa äquivalenten Menge Natrium, in 99,8% Alkohol gelöst, versetzt, wobei beachtet wurde, dass die Temperatur der Reaktionsmasse nicht über 30° stieg. Nachdem alles Natriumäthylat zugesetzt worden war, wurde das Produkt 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Nun wurde mit Wasser versetzt, zwecks Lösung des Bromnatriums und Ausfällung des Esters, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach abermaligem 24 stündigem Stehen abgesaugt. Der Niederschlag, der aus dem gewünschten Succinylobernsteinsäureester bestand, welch' letzterer allerdings stark durch harzartige Produkte verunreinigt war, wurde auf dem Filter mit Alkohol gewaschen, worin sich die schmierigen Verunreinigungen sehr leicht lösen, der Ester hingegen nur wenig. Nach dem Abpressen wurde dieser aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 123° (statt 127°). Er war somit nicht ganz rein, genügte jedoch zur weiteren Verarbeitung vollkommen.

Die weiteren Operationen, die Ueberführung in das Cyklohexadion und in Chinit, wurden nach Baeyers[1]) Vorschriften ausgeführt.

[1]) Ann. 278, 91.

Der Succinylobernsteinsäureester wurde mit verdünnter Schwefelsäure verseift, darauf letztere mit trockner Soda neutralisiert, die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Natriumsulfatkristallen getrennt und aus letzterer das Paradiketohexamethylen mit Chloroform ausgeschüttelt. Bei der Retifikation im Vakuum ging das Diketon bei 141—143° 22 mm über und erstarrte sofort in der Vorlage.

Es wurden 175 g desselben erhalten. Letzteres wurde nun in der nötigen Menge Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonat versetzt und unter kräftigem Umrühren und Durchleiten von Kohlendioxyd allmählich 3% Natriumamalgam zugesetzt. Nach 2—3 wöchentlicher Einwirkung war mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Diketon mehr nachweisbar, wozu ca. 7—8 kg Amalgam verbraucht wurden.

Nach dem Ablassen vom Quecksilber und Absaugen vom Natriumbicarbonat und Auswaschen des letzteren mit Alkohol wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure fast vollständig neutralisiert und eingedampft, wobei sich der Chinit zum Teil abscheidet.

Letzterer wurde mittelst Alkohol vom Natriumsulfat getrennt und nach dem vollständigen Vertreiben des Lösungsmittels mit 600 g Essigsäureanhydrid gekocht, wobei anfangs eine ziemlich heftige Reaktion stattfindet. Das überschüssige Anhydrid und die gebildete Essigsäure wurden nun im Wasserbade im Vakuum abdestilliert, worauf der zurückbleibende Diacetylchinit mit Aether aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung von dem noch anhaftenden Essigsäureanhydrid befreit wurde. Der Aether ward nun abdestilliert und darauf das Acetylderivat im Vakuum rektifiziert. Es ging bei 137—139°/15 mm der Hauptmenge nach über und erstarrte zum Teil in der Vorlage kristallinisch. Ausbeute 220 g.

Baeyer führte nun dieses Acetylderivat zunächst in Chinit über und darauf erst durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in das Dibromid. Da naturgemäss dieser Umweg mit etwas Verlust verknüpft ist, so behandelte ich den Diacetylchinit direkt mit Bromwasserstoffsäure, wobei

zugleich Verseifung, sowie Ersatz der Hydroxylgruppen durch Brom eintrat.

Der Diacetylchinit, u. z. das Gemenge der beiden Stereoisomeren wurde in dem 5—6 fachen Gewicht gesättigter Bromwasserstoffsäure gelöst und unter Zusatz von etwas rotem Phosphor in Einschmelzröhren 8—10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt, aus dem sich ein mit Kristallen durchsetztes Oel abgeschieden hatte, wurde mit Wasser verdünnt und mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Das Dibromid wurde nun mit Aether aufgenommen, und die wässrige Flüssigkeit noch damit ausgeschüttelt. Darauf wurde die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Dibromid nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum rektifiziert. Es ging bei 107—110°/10 mm über und erstarrte teilweise in der Vorlage. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Einwirkung von Phtalimidkalium auf 1,4-Dibromcyklohexan.

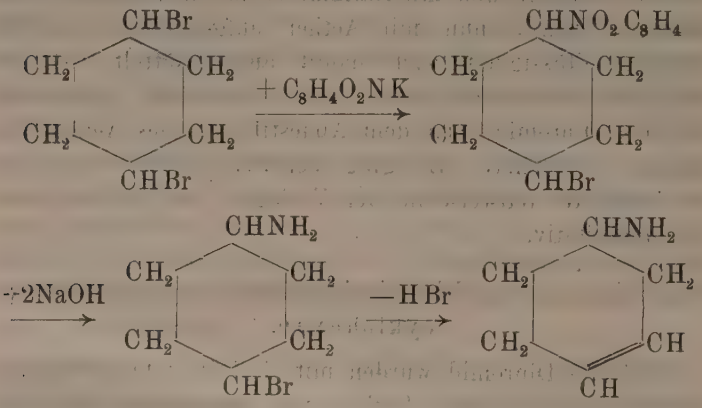
3 Teile Dibromid wurden mit 1 Teil Phtalimidkalium 6—8 Stunden in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr erhitzt. Nach dieser Zeit war das Phtalimidkalium verbraucht, was am Verschwinden der silberglänzenden Blättchen leicht erkannt werden konnte. — Durch die Reaktionsmasse wurde nun solange Wasserdampf durchgeleitet, als sich noch Oeltröpfchen, resp. Kristalle des Transdibromids abschieden.

Verarbeitung des nichtflüchtigen Rückstandes.

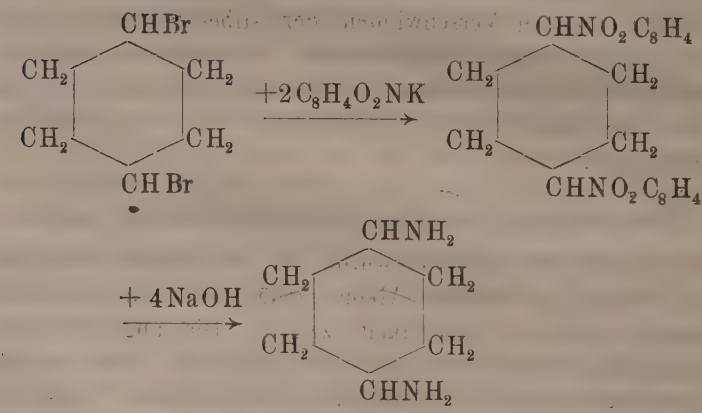
Der Kolbenrückstand wurde gut mit Wasser gewaschen und ein Teil in heissem Alkohol gelöst, worin die Substanz ziemlich geringe Löslichkeit zeigte. Die abgeschiedenen Kristalle erwiesen sich als halogenfrei. Eine andere Probe wurde aus 40% Essigsäure umkristallisiert; das sich ausscheidende Produkt erwies sich als reines Phtalimid; es zeigte den Schmelzpunkt 227—228° (statt 228—229°) und hatte überhaupt alle Eigenschaften des letzteren.

Um jedoch zu ermitteln, ob nicht doch eine, wenn auch geringe Substitution des Halogens durch den Phtalimidrest eingetreten ist, wurden die Kolbenrückstände mehrerer Operationen mit überschüssiger, konzentrierter Natronlauge längere Zeit erhitzt.

Es musste sich dann, neben Ammoniak und Phtalsäure Δ^3-Tetrahydroanilin, eventuell auch 1,4 Diaminocyklohexan nachweisen lassen:



oder



Durch das Reaktionsprodukt, das sehr stark Ammoniak entwickelte und zu einem festen Brei von Natriumphtalat

erstarrt war, wurde Wasserdampf durchgeleitet. Das Destillat, aus dem sich eine Spur öliger Tröpfchenabschied, wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des letzteren hinterblieb eine Spur von noch unverändertem Dibromid. Darauf wurde die saure, wässrige Flüssigkeit stark alkalisch gemacht und mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit Kali eine verschwindende Menge eines nicht kristallisierbaren Chlorhydrats. Dieses gab mit Platinchlorid keine Fällung. Nach dem Verdunsten des Wassers hinterblieb eine Spur eines amorphen, in Alkohol schwer löslichen Salzes. Die Quantität desselben war jedoch so minimal, dass sich darüber absolut nichts hat aussagen lassen. Wenn man bedenkt, dass hierzu etwa 200 g Dibromid verwendet worden waren, so darf man wohl behaupten, dass die Substitution des Broms im Cyklohexanring so gut wie vollständig ausgeblieben war.

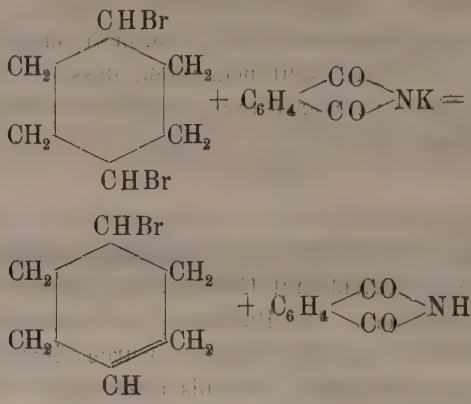
Verarbeitung des mit Waserdampf flüchtigen Produktes. Das Destillat wurde mit Aether durchgeschüttelt, die ätherische Schicht mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestilliert. Der Rückstand, der schwefelsaure Permanganatlösung deutlich entfärbte, wurde einer Destillation im Vakuum unterworfen. Der bis 105°/18 mm übergehende Anteil wurde getrennt aufgefangen. Die höher siedende Fraktion 105—115°/18 mm bestand aus unverändertem 1,4 Dibromcyklohexan und wurde später zu einer neuen Operation verwendet. Der niedrig siedende Anteil wurde abermals im Vakuum fraktioniert und nur bis 70°/18 mm aufgefangen, wobei die Hauptmenge überging. Nun wurde das Produkt unter Atmosphärendruck destilliert und zwischen 160—170° aufgefangen. Schliesslich wurde aus diesem Anteil die Fraktion 160—163° gesondert aufgefangen und der Analyse unterworfen.

0,2045 g Substanz gaben 0,2401 g AgBr
(nach Carius)

Berechnet für:	Gefunden:
C_6H_9Br	
49,66 % Br	49,96 % Br

Man sieht also, dass das 1,4 Dibromcyklohexan glatt ein Molekül Bromwasserstoff verloren hat unter Bildung eines tetrahydrierten Brombenzols. Das erhaltene Produkt war zwar nicht ganz rein, wie die Analyse zeigt, was auf eine kleine Zersetzung bei der Destillation unter Atmosphärendruck zurückzuführen ist, da das Destillat schwach bräunlich gefärbt war.

Aus der Bildungsweise geht die Konstitution und die Lage der Doppelbindung eindeutig hervor.



Das Phtalimidkalium wirkt also lediglich als Halogenwasserstoffabspaltungsmittel.

Da ich beobachtet habe, dass das Δ^3-Bromcyklohexaen, besonders bei erhöhter Temperatur vom Luftsauerstoff verharzt wird, und auch höhere Temperatur allein darauf zersetzend einwirkt, so verfuhr ich bei der Darstellung dieses interessanten Körpers folgendermassen: Ein Teil Phtalimidkalium und drei Teile Dibromid wurden in einer evakuierten zugeschmolzenen Glasbirne 20 Stunden lang auf 160—165° erhitzt. Im übrigen wurde wie beim ersten Versuch verfahren. Nur wurde die Fraktionierung ausschliesslich im Vakuum vorgenommen. Der Siedepunkt des dreifach

fraktionierten Bromids lag bei 54—54,5°/15 mm resp. 68—69°/28 mm.

Das Produkt war nunmehr ganz rein und gab bei der Analyse die von der Theorie geforderten Zahlen.

0,1862 g Substanz gaben 0,3020 g CO_2 und 0,1026 g H_2O
0,2485 g Substanz gaben 0,2891 g AgBr

Berechnet für:	Gefunden:
C_6H_9Br	
44,70 % C	44,24 % C
5,64 % H	5,86 % H
49,66 % Br	49,51 % Br
100,00 %	99,61 %

Leider ist die Ausbeute ziemlich schlecht, sie beträgt ca. 33% des verbrauchten Dibromids, entsprechend 50% theorethischer Ausbeute. So wurden aus 75 g Dibromid und 25 g Phtalimidkalium unter Wiedergewinnung von 48 g Dibromcyklohexan nur 9 g des ungesättigten Bromids gewonnen.

Es ist mir nicht gelungen, bei der Darstellung desselben jemals Dihydrobenzol nachzuweisen. Auch versuchte ich eine Bromwasserstoffabspaltung mit Chinolin bei 170° zu bewerkstelligen. Es fand hierbei jedoch Dihydrobenzolbildung statt, und es blieb neben sehr wenig Bromcyklohexaen viel unangegriffenes Dibromid zurück.

Das Δ^3-Bromcyklohexaen ist frisch destilliert, eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch demjenigen des Allylbromids ähnelt. Erst nach 2—3wöchentlichem Stehen beginnt es sich braun zu färben. Schwefelsaure Permanganatlösung wird rasch entfärbt. Mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure gibt das Bromid die für viele ungesättigte alicyklische Verbindungen charakterische Rotfärbung, — die Dichte betrug $d_4^{15} = 1{,}3772$.

Addition von Brom an das Δ^3-Bromcyklohexaen.

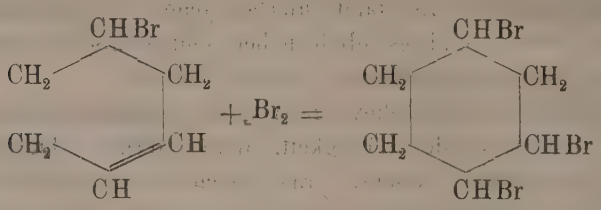
0,5 g Bromid wurden in etwas trockenem Chloroform gelöst und eine gleiche Menge Brom (1 Molekül) ebenfalls

in Chloroformlösung zugesetzt. Die ersten Anteile wurden rasch entfärbt. Nachdem alles Halogen zugesetzt worden war — die ganze Operation geschah bei Ausschluss von Tageslicht — wurde das durch Brom rotgefärbte Gemisch im Dunklen stehen gelassen, bis das Chloroform und das etwa nicht aufgenommene Brom verdunstet waren. Bromwasserstoffentwickelung war dabei so gut wie nicht zu bemerken. Das zurückgebliebene Oel wurde in einer offenen Schale einige Wochen an der Luft stehen gelassen, damit etwa unverändertes Bromür verdunsten könnte. Da es keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigte, so wurde es noch auf zwei Tage ins Vakuum über Kali gestellt und direkt der Analyse unterworfen.

0,2457 g Substanz gaben 0,4284 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_9Br_3$	
74,73 % Br	74,20 % Br

Man sieht, dass wenn auch das 1, 3, 4-Tribromcyklohexan nicht rein erhalten wurde, was man freilich bei dieser Art von Darstellung nicht erwarten kann, dennoch seine Entstehung so gut wie sicher angenommen werden darf.



In letzterer Beziehung verhält sich das Δ^3-Bromcyklohexaen verschieden von dem von Crossley[1]) durch Bromwasserstoffaddition an Cyklohexadiaen 1, 3 erhaltenen Δ^2-Derivat, welches kein Tribromid liefert.

Die alicyklischen Halogenderivate hatte nun bis vor kurzer Zeit wenig Bedeutung zur Darstellung anderer Sub-

[1]) Journ. of Chem. Soc. 85, 1403.

stitutionsprodukte, da das Halogenatom im allgemeinen leicht in Form von Bromwasserstoff austritt, indem sich dabei ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Selbst die, in der aromatischen Reihe leicht durchführbare Fittigsche Reaktion führt im allgemeinen nicht zu den gewünschten Resultaten; es findet hierbei nämlich Zusammentritt zweier alicyklischer Reste statt. So erhielt Markownikoff[1]) aus dem Jodid eines, aus dem Petroleum isolierten Oktanaphtens $C_8H_{15}J$ — Jodäthyl und Natrium kein Dekanaphten $C_8H_{15} \cdot C_2H_5$, sondern nur das Dioktanaphten, während aus dem Jodäthyl Butan gebildet wurde.

$$2\,C_8H_{15}J + 2\,Na = C_{16}H_{30} + 2\,NaJ$$

Später gelang es Kursanow[2]) aus Chlorcyklohexan und Zinkmethyl das Methylcyklohexan zu erhalten, doch sind ähnliche Synthesen von keiner allgemeinen Anwendbarkeit und Bedeutung gewesen.

Im Jahre 1902 wendete Zielinski[3]) die Grignardsche Reaktion auf die Halogenide der alicyklischen Verbindungen an und erhielt so in ziemlich glatter Weise aus Jodcyklohexan die Cyklohexancarbonsäure.

Diese Reaktion wurde dann noch nach verschiedenen Richtungen hin untersucht und es zeigte sich, dass die alicyklischen Organomagnesiumverbindungen analog denjenigen der aliphatischen und aromatischen Reihe reagieren. Deshalb versuchte ich auch, ob mein Δ^3-Bromcyklohexaen fähig sei, dieselben Reaktionen zu geben.

Synthese der Δ^3-Cyklohexaencarbonsäure (Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure).

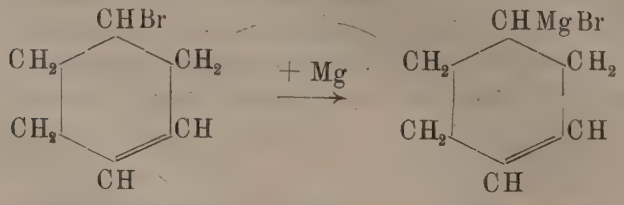
8 g Δ^3-Bromcyklohexaen wurden in 20 g absoluten Aether gelöst und auf 1,2 g Magnesium, das sich in einem Kolben mit angeschlossenem Rückflusskühler befand, gegossen. Nach wenigen Minuten trat die Reaktion ohne Jodzusatz ein.

[1]) Journ. der russ. phys. u. chem. Ges. 20, 117 (II. Teil) (1888).
[2]) Ber. 32, 2972.
[3]) Ber. 35, 2687.

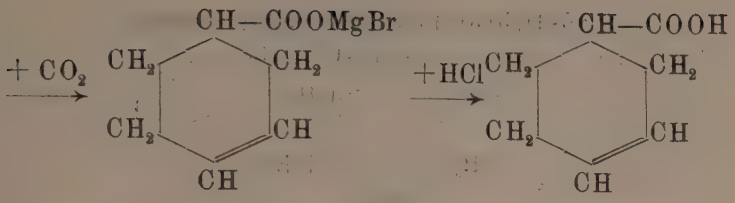
Zur Beendigung derselben wurde noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; hierauf wurde das Reaktionsprodukt unter 0° abgekühlt und mit einem Ueberschuss von festem Kohlendioxyd versetzt, wobei sich die Reaktion unter starkem Schäumen vollzog. — Zwecks Zersetzung der complexen Magnesiumverbindung wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure versetzt, wobei die Magnesiumsalze in Lösung gingen. Nun wurde dieselbe mit Aether ausgeschüttelt, letzterer darauf abdestilliert und das zurückbleibende Oel in verdünnter Kalilauge gelöst. Die alkaliumlöslichen, neutralen Produkte wurden durch Ausschüttelt mit Aether beseitigt. Nunmehr wurde die Flüssigkeit angesäuert und das sich ausscheidende Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Aethers hinterblieben 1,5 g eines sauer reagierenden, stark balderianähnlich riechenden Oels. Dieses wurde zunächst im Vakuum destilliert und darauf unter Atmosphärendruck der Destillation unterworfen, wobei es vollständig zwischen 236—236,5° (korr. nach Chinolin) überging. Ausbeute 1,2 g.

Die Eigenschaften dieser Säure stimmen überein mit der von Perkin jun.[1]) erhaltenen Δ^3-Cyklohexaencarbonsäure. Dieser Forscher gibt den Siedepunkt zu 237° an. — Beim Abkühlen mit Eis erstarrt die Säure kristallinisch und schmilzt dann im Kapillarrohr bei 13—15°, übereinstimmend mit Perkins Befund „about 13°."

Damit ist eine zweite Synthese dieser schwer zugänglichen Carbonsäure geliefert und gezeigt, dass auch die Halogenide der ungesättigten Cykloparaffine mit Magnesium in normaler Weise reagieren.



[1]) Journ. of Chem. Soc. 85, 431.



Auch alle übrigen Eigenschaften stimmen mit der Perkin'schen Beschreibung dieser Säure überein. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die sich wenig in Wasser löst, einen äusserst unangenehmen Fettsäuregeruch besitzt und Kaliumpermanganat sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung rasch entfärbt. Die Dichte, die Perkin leider nicht bestimmt hat, beträgt $d_4^{15} = 1{,}081$. – Gegen Luftsauerstoff ist die Säure vollkommen beständig. Eine Oxydation zu Benzoësäure, wie bei dem Δ^2-Derivat, konnte nicht beobachtet werden[1]).

Das Silbersalz der Δ^3-Cyklohexaencarbonsäure

fällt als ziemlich voluminöser Niederscchlag aus beim Vermischen der Lösungen von Silbernitrat und von dem Ammoniumsalze der Säure; letzteres wurde erhalten durch Lösen derselben in Ammoniak und vollkommenem Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure. Beim Umkristallisieren aus viel heissem Wasser erhält man das Salz in feinen langen Nadeln, die sich am Lichte etwas färben.

0,1133 g Substanz (bei 100° getrocknet)
gaben 0,0527 g Ag

Berechnet für C_7H_9Ag	Gefunden:
46,51% Ag	46,51% Ag

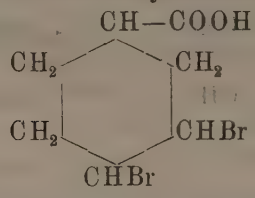
Auch das Calciumsalz erhält man schön in Nadeln kristallisiert.

Schliesslich wurde die Säure durch Bromaddition in die

---

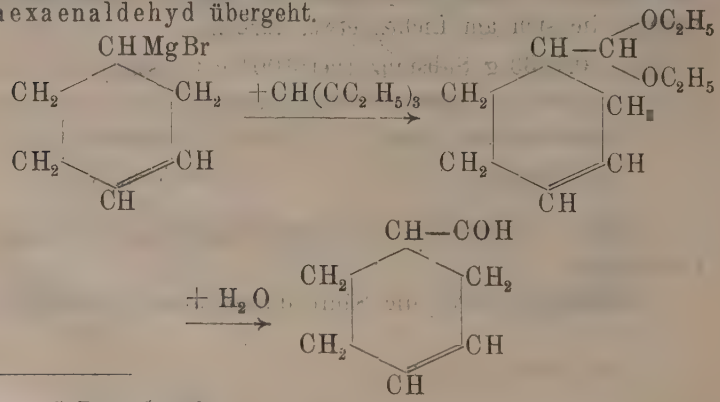
[1]) Vgl. Perkin, loc. cit.

γδ-Dibromhexahydrobenzoesäure



übergeführt. — 0,25 g Δ^3-Cyklohexaencarbonsäure wurden in Chloroform gelöst, auf —10° abgekühlt und solange von einer Lösung von Brom in Chloroform angesetzt, als dieses noch entfärbt wurde, was sich ohne Bromwasserstoffentwickelung vollzog. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erstarrte das zurückgebliebene Oel bald kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus wasserfreier Ameisensäure wurde das Produkt gereinigt und zeigte den von Perkin jun. für die γδ-Dibromcyklohexancarbonsäure angegebenen Schmelzpunkt 84—86°.

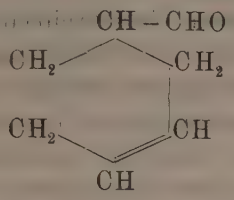
Da die Kenntniss der alicyklischen Aldehyde noch sehr unvollständig ist, was wohl seinen Grund in deren überaus leichter Polymerisierbarkeit hat, so versuchte ich die Synthese des Δ^3-Cyklohexaenaldehyds, der nun ganz analog dargestellt wurde wie der Hexahydro-m-toluylaldehyd von Tschitschibabin[1]), u. z. nach der Methode von Bodroux[2]). Aus Δ^3-Magnesiumbromcyklohexaen und Orthoameisensäureester erhält man das Acetat, welches durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure in den gewünschten Δ^3-Cyklohexaenaldehyd übergeht.



[1]) Ber. 37, 850.

[2]) Compt. rend. 138, 92, 700.

Synthese des Δ^3-Cyklohexaenaldehyds



Die Synthese dieses Körpers ist mit Schwierigkeiten verbunden, da derselbe äusserst leicht Polymerisationen erleidet. Es ist mir nicht gelungen sofort beim ersten Versuch das Produkt zu bekommen. Trotz Variation der Bedingungen erhielt ich stets recht schlechte Ausbeuten. Bei seiner Darstellung ist es von grösster Wichtigkeit die Operationen rasch hintereinander auszuführen und den Versuch in keinem Stadium zu unterbrechen, wenn man den Körper überhaupt erhalten will. Ich habe mehrere Experimente angestellt, in der Hoffnung, vielleicht zu annehmbaren Ausbeuten zu gelangen; doch kann ich dieses Ziel nicht als erreicht betrachten. Um ein Bild darüber zu geben, beschreibe ich alle angestellten Versuche.

Versuch 1. Aus 8 g Bromcyklohexaen, 20 g absolutem Aether und 1,2 g Magnesium wurde, wie bei der Synthese der Carbonsäure beschrieben, die Organometallverbindung dargestellt. Danach wurden 7 g über Natrium getrocknetes Toluol zugegeben und der Aether aus dem Wasserbade am absteigenden Kühler abdestilliert. Nun wurden zu dem Produkt 6 g Orthoameisensäureester tropfenweise zugefügt, jeder einfallende Tropfen brachte durch die sich entwickelnde Reaktionswärme und Freiwerden des chemisch gebundenen Aethers die Flüssigkeit in lebhaftes Aufwallen. Nachdem der ganze Ester zugesetzt worden war, wurde das Reaktionsprodukt noch 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, darauf abgekühlt und mit Eis und verdünnter Salzsäure versetzt, bis zur Lösung der Magnesiumsalze. Die Toluolschicht wurde von der wässrigen getrennt und letztere noch mit Aether ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden mit

dem Toluol vereinigt, der Aether abdestilliert und das Toluol im Vakuum bei Wasserbadtemperatur entfernt. Das zurückgebliebene Oel wurde mit einem Gemisch von 5 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser $^3/_4$ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, um das Acetat, auf dessen Isolierung verzichtet wurde, zu verseifen. Darauf wurde der Aldehyd, der sich durch seinen üblen Geruch bereits kenntlich machte, mit Aether der wässrigen Flüssigkeit entzogen, letzterer abdestilliert und das zurückbleibende Oel mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung stark durchgeschüttelt. Die sich ausgeschiedene Bisulfitverbindung wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Letztere wurde bis zum darauffolgenden Tage unter Aether aufbewahrt, dann von diesem abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung etwa 1 Stunde lang mit Glaubersalz getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der spärliche Rückstand darauf im siedenden Wasserbade einer Vakuumdestillation unterworfen. Allein es ging so gut wie nichts in die Vorlage über. Der Kolbeninhalt erstarrte dabei kristallinisch. Er wurde aus Alkohol, in dem er sehr schwer löslich war, umkristallisiert; das Produkt schmolz bei etwa 175°: es war aller Wahrscheinlichkeit nach ein Polymerisationsprodukt, ähnlich wie es Wallach[1]) beim Cyklohexylaldehyd beobachtet hatte; es wurde nicht weiter untersucht. — Ob diese Polymerisation durch das 20 stündige Stehen der Bisulfitverbindung[2]) herbeigeführt worden ist oder ob bei der Zerlegung der letzteren diese Umwandlung durch die verdünnte Schwefelsäure herbeigeführt worden ist, welch' letzteres ich für wahrscheinlich halte, lässt sich nicht sagen; jedenfalls habe ich bei den nächsten Versuchen beides vermieden.

Versuch 2. Das Acetat wurde genau so wie in Versuch 1 aus 8 g Bromid, 1,2 g Magnesium und 6 g Ortho-

[1]) Ann. 347, 336.

[2]) Vgl. Tschitschibabin, über Hexahydro-m-tolylaldehyd, Ber. 37, 852.

ameisensäureester dargestellt. Um aber den Aldehyd der polymerisierenden Wirkung der Schwefelsäure nicht unnötig lange auszusetzen, wurde das Acetat nur 5—10 Minuten lang mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 4 gekocht, was vollkommen ausreichte, um die Verseifung so gut wie vollständig zu bewerkstelligen. Es wurde nämlich die, von der Bisulfitverbindung abgesaugte Flüssigkeit und der Alkohol, mit dem die erstere gewaschen worden war, worin sich also alle Substanzen befanden, die nicht an das Natriumbisulfit gebunden worden waren, nach dem Vertreiben des Weingeistes mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es wurde jedoch daraus keine Bisulfitverbindung mehr erhalten. —

Der Aldehyd wurde nun bald mit verdünnter Sodalösung freigemacht, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nicht mehr als eine halbe Stunde mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde der Rückstand einer Vakuumdestillation aus dem Wasserbade unterworfen. Der erste übergehende Tropfen zeigte eine kleine Trübung, zweifellos von etwas noch vorhandenem Wasser herrührend, was bei der mangelhaften Trocknung wohl nicht wunderlich erscheinen kann und sich auch bei der Analyse bemerkbar macht. — Ein längeres Trocknen, resp. Stehenlassen des Aldehydes, führt zu relativ sehr grossen Verlusten, wegen der sehr leicht eintretenden Polymerisation, wie es aus dem folgenden Versuch zu ersehen ist. — Die Ausbeute betrug etwa 0,2 g und war die beste, welche ich bei der Darstellung des Aldehyds überhaupt erzielt habe. Im Destillierkolben hinterblieb eine relativ nur kleine Menge eines Polymerisationsproduktes. Das Destillat wurde nun sofort in ein gewogenes Glaskügelchen eingeschmolzen und analysiert.

0,1718 g Substanz gaben 0,4770 g CO_2
und 0,1536 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{10}O$	Gefunden:
76,29% C	75,73% C
9,17% H	10,00% H.

Versuch 3. Es wurden angewandt: 14 g Bromid, 2,1 g Magnesium und 11 g Orthoameisensäureester. Die Reinigung und Isolierung geschah wie bei Versuch 2. Die ätherische Lösung des aus der Bisulfitverbindung erhaltenen Aldehyds wurde nun nicht eine halbe Stunde, sondern 16 Stunden lang mit geschmolzenem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers ging der Aldehyd, der nunmehr ganz trocken war, glatt bei 58°/17 mm über. Es hinterblieb jedoch ein erheblicher, öliger Rückstand, über die Hälfte der Gesamtmenge. Die Ausbeute war nur etwa halb so gut wie im vorhergehenden Versuch; ca. 0,15 g Aldehyd waren aus 14 g Bromid erhalten worden! — Der gewonnene Aldehyd diente zur Bestimmung der physikalischen Konstanten und darauf zur Darstellung des Semicarbazons.

Versuch 4. Schliesslich wurde noch versucht, ob vielleicht durch Variation der Acetaldarstellung eine Verbesserung der Ausbeute an Aldehyd möglich sei. — Zu der Auflösung von 1 g Magnesium in 6,5 g Δ^3-Bromcyklohexaen und 15 g Aether wurde ein Gemisch von 5 g Orthoameisensäureester und 6 g Toluol auf einmal zugesetzt und darauf erst der Aether auf dem Wasserbade langsam abdestilliert. Es trat dann bald eine heftige Reaktion ein, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennte. Es wurde noch etwas erhitzt, darauf abgekühlt und mit Wasser und Salzsäure zersetzt und wie oben verfahren. — Der aus der Bisulfitverbindung freigemachte Aldehyd wurde mit etwas Aether aufgenommen und die ätherische Schicht mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das Semicarbazon abgesaugt. Die Menge desselben betrug weniger als 0,1 g.

Die Hauptursache für diese schlechten Ausbeuten ist zweifellos darin zu suchen, dass der Aldehyd unter dem Einflusse der heissen Schwefelsäure bei der Verseifung des Acetals zum grössten Teil polymerisiert wird.

Der Δ^3-Cyklohexaenaldehyd besitzt einen äusserst unangenehmen Geruch, der zugleich an Benzaldehyd und weit

mehr noch an Isovalerylaldehyd erinnert. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird schon in der Kälte schnell das Silber unter Spiegelbildung ausgeschieden. Eine Lösung von Brom in Chloroform wird beim Hinzufügen des Aldehyds momentan ohne Bromwasserstoffentwickelung entfärbt, was Benzaldehyd bekanntlich nicht tut. Kaliumpermanganatlösung wird sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung rapide entfärbt, ungleich rascher wie durch Benzaldehyd. Die Dichte des Δ^3-Tetrahydrobenzaldehyds betrug $d_4^{15} = 0{,}9524$. Der Siedepunkt wurde nach der Methode von Siwoloboff[1]) zu 163,5—164,5 (nach Amilin korrigiert) gefunden, wobei jedoch eine geringe Polymerisation einzutreten scheint, weshalb auf dieses Datum nicht allzuviel Wert gelegt werden darf.

Das Semicarbazon des Δ^3-Cyklohexaenaldehyds

wurde bereitet teils wie in Versuch 4, teils durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Semicarbazid, wobei es sich sofort ausschied; um die Reaktion vollständig zu gestalten, wurde noch etwas Natriumacetatlösung zugefügt. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum wurde es in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Schmelzpunkt 153,5—154,5°.

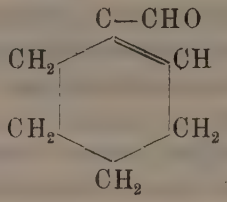
I. 0,0624 g Substanz gaben 14,1 cm N
(t = 16°; p = 748 mm)
II. 0,0544 g Substanz gaben 12,2 cm N
(t = 18°; p = 750 mm)

Ber. für $C_8H_{13}N_3O$	Gefunden:	
	I	II
25,19% N	25,79% N;	25,43% N

Das Semicarbazon ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser und heissem Benzol, wenig löslich in kaltem Benzol und in Aether, so gut wie unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin.

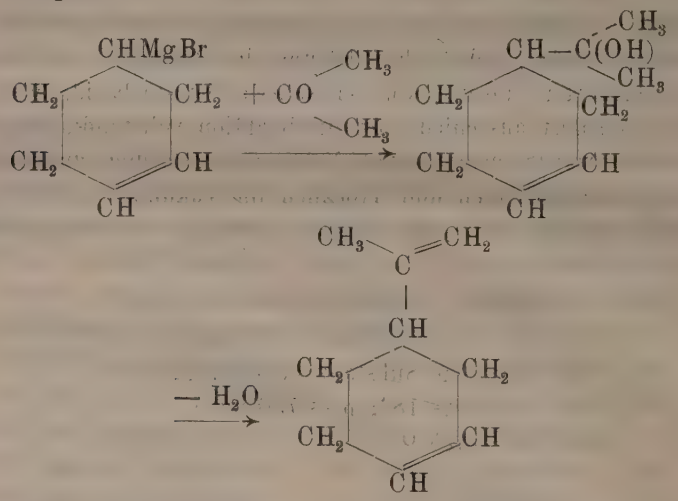
[1]) Ber. 19,795.

Der hier dargestellte Aldehyd ist der zweite aus der Reihe der Tetrahydrobenzaldehyde. Der erste von diesen, der Δ^1-Tetrahydrobenzaldehyd



ist vor einiger Zeit von Wallach[1]) dargestellt worden. —

Schliesslich wäre es noch von Interesse gewesen aus dem Δ^3-Bromcyklohexaen mittelst Magnesium und Aceton das tertiäre Δ^3-Isopropylolcyklohexaen zu synthetisieren, welches bei der Wasserabspaltung einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff liefern würde, analog dem Uebergang von Terpineol in Dipenten:



Ein Kohlenwasserstoff dieser Konstitution soll nach Semmler[2]) bei der Behandlung von Terpinennitrit mit Natrium und Alkohol entstehen. Leider fehlte es nun an Material, um dieses Homologe der Terpene zu synthetisieren.

[1]) Ann. 347, 337; 359, 292.

[2]) Ber. 34,716.

Lebenslauf.

Ich, Wladislaus Sobecki, kath. Konfession, wurde am 21. September 1885 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Valentin Sobecki und seiner Ehefrau Agnes, zu Posen geboren. Von Ostern 1892 bis Ostern 1900 besuchte ich die städtische Mittelschule zu Posen und von da an die Königliche Berger-Oberrealschule zu Posen, die ich Ostern 1905 mit dem Zeugniss der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie an der Universität Breslau zu widmen.

Am 2. August 1906 bestand ich die Verbandsprüfung, am 17. Februar 1909 das Examen rigorosum.

Seit Ostern 1907 bin ich als Privatassistent bei Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Ladenburg beschäftigt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Abicht, Ahrens, Baumgartner, Herz, Hintze, Kneser, Ladenburg, Lummer, Pringsheim, Riesenfeld, Rosanes, Rosen, Schäfer.

Allen diesen Herren spreche ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Wladislaus Sobecki, kath. Konfession, wurde am 21. September 1885 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Valentin Sobecki und seiner Ehefrau Agnes, zu Posen geboren. Von Ostern 1892 bis Ostern 1900 besuchte ich die städtische Mittelschule zu Posen und von da an die Königliche Berger-Oberrealschule zu Posen, die ich Ostern 1905 mit dem Zeugniss der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie an der Universität Breslau zu widmen.

Am 2. August 1906 bestand ich die Verbandsprüfung, am 17. Februar 1909 das Examen rigorosum.

Seit Ostern 1907 bin ich als Privatassistent bei Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Ladenburg beschäftigt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Abicht, Ahrens, Baumgartner, Herz, Hintze, Kneser, Ladenburg, Lummer, Pringsheim, Riesenfeld, Rosanes, Rosen, Schäfer.

Allen diesen Herren spreche ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank aus.